

D. Bimberg

1971

Photolumineszenzuntersuchungen
an Exzitonen in hochreinem GaAs

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

vorgelegt von
D i e t e r B i m b e r g

aus
Schrozberg

Frankfurt am Main

Juni 1971

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen

Fakultät der Universität Frankfurt am Main



Dekan: Prof. Dr. H.Oelschläger

Erster Berichterstatter: Prof. Dr. H.J.Queisser

Zweiter Berichterstatter: Prof. Dr. M.Pilkuhn

Prof. Dr. J.Treusch

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Juli 1971

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Zusammenfassung	1
II. Einleitung	5
III. Experimenteller Teil	8
1. Methode	8
2. Photolumineszenz mit und ohne Magnetfeld	9
3. Selbstabsorption	12
4. Kristalle	13
IV. Theoretischer Teil	14
1. Selbstabsorption	14
2. Temperaturabhängigkeit der strahlenden Rekombination gebundener Exzitonen	15
3. Das freie Exziton	18
3.1. Die Energie des Grundzustandes in der effektiven Massennäherung	18
3.2. Der Einfluß eines äußeren Magnetfeldes auf den Grundzustand	22
4. Gebundene Exzitonen	23
4.1. Die Bindungsenergie von Exzitonen an Störstellen	23
4.2. Das Exziton an einer ionisierten Störstelle	25
4.3. Das Exziton an einem neutralen Donator	26
4.4. Das Exziton an einem neutralen Akzeptor	27
4.4.1. j-j-Kopplung	27
4.4.2. Der Spinhamiltonoperator	28
a. Linearer Zeemaneffekt	28
b. Diamagnetische Verschiebung	32

	Seite
V. Meßergebnisse und Diskussion	33
1. Sn-dotiertes GaAs	33
1.1. Das Exziton am neutralen Sn-Akzeptor	33
1.1.1. Identifikation des Rekombinations- prozesses	33
1.1.2. Lineare Zeemanaufspaltung	37
1.1.3. Diamagnetische Verschiebung	39
1.1.4. Dissoziationsmechanismen	40
1.2. Der Band-Akzeptorübergang und das Exziton am ionisierten Akzeptor	44
2. Undotiertes GaAs	45
2.1. Bandkanten nahe Emission	45
2.1.1. Freies Exziton	47
2.1.2. Das Exziton am neutralen effektive Masseakzeptor	49
a. Zeemaneffekt und Selbstabsorption	49
b. Dissoziationsmechanismen	52
2.2. Das Exziton am ionisierten effektive Masseakzeptor	54
Literaturverzeichnis	56
Tabellen	60
Verzeichnis der Abbildungen	63

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

1. Journal of Luminescence 3, 175 (1970)
2. DFG Kolloquium über Materialgüteuntersuchungen
an Halbleiterkristallen, Burghausen 1970, Seite 16
3. Verhandlungen der DPG 9, 670 (1971)

I. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird der Aufbau einer Apparatur beschrieben, mit der Lumineszenzmessungen bei Temperaturen bis zu 1,4 K vorgenommen werden können. Derartige Messungen wurden in Abhängigkeit von einem äußeren Magnetfeld, von der Intensität der anregenden Lichtquelle und der Temperatur durchgeführt. Mit einer geringen Variation der Anordnung war es möglich, die Selbstabsorption der Lumineszenz zu messen. Das Hauptinteresse der Untersuchungen galt freien und gebundenen Exzitonen in GaAs. Die bei der Rekombination derartiger Mehrteilchensysteme freiwerdende Strahlung dominiert unterhalb einer kritischen Störstellenkonzentration das Lumineszenzspektrum.

Im theoretischen Teil werden die für das Verständnis und die Interpretation der Messungen notwendigen theoretischen Grundlagen entwickelt und zusammengefaßt.

Es wird dargelegt, daß Selbstabsorptionsmessungen nicht nur zur Messung von Absorptionskoeffizienten sondern auch zur Unterscheidung verbotener von erlaubten Übergängen von grossem Nutzen sein können.

Mit Hilfe der Boltzmannstatistik wird eine Formel entwickelt, welche es gestattet, die Temperaturabhängigkeit der strahlenden Rekombination eines gebundenen Exzitons zu beschreiben.

Die Energie des Grundzustandes des freien Exzitons wird mit Hilfe der effektiven Massenäherung berechnet. Die Größenord-

nung verschiedener Korrekturen auf Grund der Anisotropie des Valenzbandes, linearer Terme in k , der Spin-Bahnaufspaltung und der Entartung des Valenzbandes werden diskutiert. Der Einfluß eines äußeren Magnetfeldes auf den Grundzustand wird angegeben.

Exzitonen können sowohl an neutrale wie an ionisierte Störstellen gebunden werden. Die Größe der Bindungsenergie hängt vom effektiven Masseverhältnis m_e^+/m_h^+ ab. Je nach der Art des bindenden Zentrums kommen dem gebundenen Exziton andere Gesamtdrehimpulszustände zu, welche in einem äußeren Magnetfeld auf für das Zentrum charakteristische Weise aufspalten. Der Spinhamiltonoperator für ein an einen neutralen Akzeptor gebundenes Exziton wird diskutiert.

Experimentell wird sowohl hochreines undotiertes wie auch hochreines Sn-dotiertes GaAs untersucht.

Im Sn-dotierten Material wird eine bei 1,50735 eV liegende schmale Linie als strahlende Rekombination eines an einen neutralen Sn-Akzeptor gebundenen Exzitons identifiziert. Diese Linie spaltet im Magnetfeld auf. Daraus ergibt sich, daß der energetisch niedrigste gebundene Exzitonenzustand im Gegensatz zu theoretischen Vorhersagen den Gesamtdrehimpuls $j = 1/2$ besitzt. Die isotropen und anisotropen Landé-faktoren werden zu $K = 0,65 \pm 0,02$ und $L = -0,08 \pm 0,02$ bestimmt. Es zeigt sich, daß der $(\text{Sn}^{\text{O}}, \text{X})$ -Komplex eine geringe Anisotropie im Magnetfeld besitzt. Aus der diamagnetischen Verschiebung läßt sich ein Bohrradius des 2. Loches von ungefähr $240 \text{ \AA}$ abschätzen.

Mit steigender Temperatur dissoziiert das (Sn^0, X) . Dies läßt sich aus der Temperaturabhängigkeit der integrierten Lumineszenz schliessen. Ab ungefähr 6 K dissoziiert ein Loch ab, während ab ca. 10 K ein Elektron und ein Loch frei werden, welche nicht mehr aneinander gebunden sind. Die Bindungsenergie der freien Teilchen an das Störzentrum wird berechnet und liefert eine Vorhersage über die spektrale Lage eines an den ionisierten Sn-Akzeptor gebundenen Exzitons. Eine genaue Untersuchung des betreffenden Spektralbereichs im Magnetfeld liefert in der Tat einen Hinweis, daß ein derartiges Exziton an der vorhergesagten Stelle zu finden ist. Der Sn-Akzeptor-Leitungsbandübergang erfährt im Magnetfeld bis zu 34 kG keine meßbare Verschiebung oder Aufspaltung.

Die Untersuchung des bandkantennahen Spektrums von undotiertem GaAs ergibt, daß das freie Exziton bei abnehmender Anregungs-Intensität eine starke Rotverschiebung zeigt. Diese Rotverschiebung sättigt sich bei sehr geringen Intensitäten. Daraus ergibt sich ein neuer Wert für die Grundzustandsenergie des freien Exzitons von $E_B = 4,95 \text{ meV}$, welcher in wesentlich besserer Übereinstimmung mit der effektiven Massetheorie ist, als alle zuvor publizierten Werte. Aus der diamagnetischen Verschiebung der Lumineszenzbande ergibt sich die reduzierte effektive Masse des Grundzustandes.

Bei 1,5124 eV ist in vielen der untersuchten Proben ein Dublett zu finden. Dieses wird auf Grund der Magnetfeldmessungen als ein Exziton identifiziert, welches an einen effektiven Masseakzeptor gebunden ist. Der Bohr-Radius des schwach

gebundenen Loches ergibt sich wiederum aus der diamagnetischen Verschiebung zu ungefähr $260 \text{ \AA}$. Das Dissoziationsverhalten dieses Komplexes ist qualitativ dasselbe wie das des $(\text{Sn}^{\text{O}}, \text{X})$. Aus der genauen Messung der Temperaturabhängigkeit der integrierten Emission ergibt sich wiederum die Bindungsenergie von Elektron und Loch an den Akzeptor und die spektrale Lage der Rekombinationsstrahlung des Exzitons am ionisierten Akzeptor. In der Tat wird in der angegebenen Lage bei $1,4875 \text{ eV}$ eine schmale Linie gefunden, welche als dieses Exziton identifiziert wird.

II. Einleitung

Das Lumineszenzspektrum eines Halbleiters wird je nach Verunreinigungskonzentration von sehr verschiedenen Rekombinationsmechanismen dominiert. Bei hohen Konzentrationen überwiegt die Donator-Akzeptor Paarrekombination und die Rekombination zwischen Leitungs- bzw. Valenzband und einem Störstellenband. Bei geringen Konzentrationen dominiert die Rekombination über gebundene Exzitonen. Wo die Grenze liegt, hängt etwas von der jeweiligen Substanz ab. Beispiele dafür bieten etwa die Arbeiten von Bogordus und Bebb¹⁾ an GaAs oder von Heim²⁾ und Göbel, Queisser und Pilkuhn³⁾ an InP.

Das Vorhandensein einer solchen Grenze ist darauf zurückzuführen, daß die Bindung zwischen Elektron und Loch (freies Exziton) und einem Elektron-Lochpaar und einer Störstelle (gebundenes Exziton) im wesentlichen durch eine Coulombanziehung bewirkt wird. Diese kann durch freie Ladungsträger so stark abgeschirmt werden, daß sich derartige Quasiteilchen nicht mehr bilden können.⁴⁾

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Untersuchung von Exzitonen. Dabei wird die bei ihrer Rekombination entstehende Strahlung in Abhängigkeit von der Intensität des anregenden Lichts, eines äußeren magnetischen Feldes und der Temperatur spektral zerlegt gemessen. Man erhält daraus Aufschluß über die elektronische Struktur der gebundenen Exzitonkomplexe und deren Dissoziationsverhalten einerseits, als auch über Parameter der Bandstruktur des ungestörten Kristalls, wie z. B. g-Werte, andererseits. Da die Energie des Grundzustands

des freien Exzitons bei allen Folgerungen, welche man aus den Messungen an den gebundenen Exzitonen zieht, eine große Rolle spielt und in jüngster Zeit einige neue Ansätze gemacht wurden, sie mit Hilfe der effektiven Massetheorie vorherzusagen,^{5,6)} wird auf ihre genaue experimentelle Ermittlung besonderer Wert gelegt. Insbesondere wird versucht, den Einfluß freier Ladungsträger auf die Coulombanziehung soweit wie möglich auszuschalten.

Die Untersuchungen wurden an GaAs durchgeführt. GaAs bietet sich als Modellsubstanz einer III-V-Verbindung mit direkter Energielücke an. Es gewinnt als Ausgangsmaterial für neuartige Halbleiterbauelemente, wie z. B. Laserdioden, immer mehr an Bedeutung. Hochreines Ausgangsmaterial hoher Beweglichkeit ist hierfür eine unabdingbare Voraussetzung. Zur Analyse auch darin immer noch vorhandener elektrisch und optisch aktiver Restverunreinigungen und zur Aufklärung derer Struktur ist die Messung der Lumineszenz eine wohl fast allen anderen überlegene Methode. Auch hierzu soll die vorliegende Arbeit einen Beitrag liefern.

In einem ersten experimentellen Teil wird der Aufbau der Apparatur geschildert und die Meßmethode skizziert. Der anschließende theoretische Teil liefert zusammenfassend die Grundlage für die spätere Diskussion der Meßergebnisse. Es werden u. a. ausführlich die elektronischen Zustände der verschiedenen gebundenen Exzitonen behandelt und erstmals die Termfolge eines an einen neutralen Akzeptor gebundenen Exzitons aufgestellt. Die dort angestellten Betrachtungen gelten allge-

mein für alle Halbleiter mit direkter Bandlücke und der Symmetrie T_d . Sie lassen sich sofort auf solche mit indirekter Bandlücke übertragen, wenn man die Zahl der nicht-äquivalenten Minima des Leitungsbandes und deren Lage in der Brillouinzone kennt. Im letzten Teil der Arbeit werden Messungen an Sn-dotierten und undotiertem GaAs diskutiert. Sn-dotiertes GaAs wurde in jüngster Zeit von Schairer et al.⁷⁾ untersucht. Die hier berichteten Untersuchungen bauen auf seinen Ergebnissen auf.

Mehrere Autoren versuchten in den letzten Jahren die Struktur der bandkantennahen Lumineszenz von GaAs zu klären.^{1,8-10)} Da einerseits die Qualität der ihnen zur Verfügung stehenden Kristalle sehr unterschiedlich war und sie andererseits keine magnetooptischen Untersuchungsmethoden anwandten, wurden die Ergebnisse zum Teil später angezweifelt und korrigiert. Erst in jüngster Zeit scheint es Rossi und Mitarbeitern^{11,12)} gelungen zu sein, einen Teil des Spektrums zweifelsfrei zu klären. Dennoch blieb die Struktur einer Doppellinie bei 1,5124 eV ungeklärt und die energetische Lage der Rekombinationsbande des freien Exzitons war zweifelhaft. Über die Existenz von Exziton-ionisierten Akzeptor Komplexen lagen bisher nur wenig beweiskräftige Vermutungen vor.^{1,8)} Diese Punkte bildeten einen Ausgangspunkt unserer experimentellen Untersuchungen.

III. Experimenteller Teil

1. Methode

Ist der energetische Abstand zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband eines Halbleiters oder Isolators kleiner als die Photonenenergie einer zur Verfügung stehenden Lichtquelle, so kann das auffallende Licht zum Teil absorbiert werden. Dabei werden Elektronen vom Valenzband in das Leitungsband (energetisch) angehoben. Der dabei entstehende Zustand stellt eine Störung des betrachteten Systems dar, welches das Bestreben hat, ins thermische Gleichgewicht zurückzukehren. Die Relaxation in den Grundzustand erfolgt i. allg. stufenweise, wobei die Energieabgabe sowohl strahlender wie auch nichtstrahlender Art sein kann. Im Falle strahlender Rekombination spricht man von Photolumineszenz. Die Untersuchung der spektralen Verteilung der Intensität des emittierten Lichts gibt Aufschluß über die Natur der elektronischen Zustände des Festkörpers, über welche der Relaxationsprozeß abläuft. Mit Hilfe von äußeren Feldern, wie z. B. einem Magnetfeld, läßt sich die Feinstruktur der beteiligten Zustände näher untersuchen. Durch das äußere Feld wird die Kristallsymmetrie i. allg. erniedrigt und vorher entartete Zustände spalten auf: optische Übergänge, welche unter Umständen zuvor verboten waren, werden erlaubt.

Die Untersuchung der bei der Relaxation beteiligten elektronischen Zustände und deren Feinstruktur ist das Ziel der hier angewandten Photo- und Magnetolumineszenz-Methode.

Ergänzend dazu wird die bei der Lumineszenz freiwerdende Strahlung als Lichtquelle hoher spektraler Dichte zu Absorptionsmessungen verwandt.

2. Photolumineszenz mit und ohne Magnetfeld

Die experimentelle Anordnung ist in Bild 1 dargestellt.

Sie besteht im wesentlichen aus folgenden Teilen:

- a) Anregungslichtquelle
- b) Immersionskryostat und Hochvakuumssystem
- c) Elektromagnet mit Versorgungs- und Kühleinheit
- d) Gitterspektrometer
- e) Multiplier, Verstärkungs- und Registriereinheiten.

- a) Als Lichtquelle wurden wahlweise Helium-Neon, Argon und Krypton-Laser verwendet. Die beiden letzteren waren amplitudenstabilisiert. Die Intensität wurde mit Hilfe von Graufiltern und über den Entladungsstrom variiert. Störende Gasentladungslinien wurden mit Hilfe eines schmalbandigen Interferenzfilters unterdrückt.

Der Krypton-Laser ist zur optischen Anregung von GaAs der geeignetste der drei Laser, da seine Photonenenergie der Bandlücke in GaAs am nächsten kommt.

- b) Sämtliche Messungen unterhalb 4,2 K werden mit einem Badkryostaten durchgeführt. Dabei war bei der Konstruktion das Problem zu lösen, einerseits tiefstmögliche Temperaturen zu erreichen und andererseits zwischen den Polschu-

hen des Magneten nur einen Raum von 16 mm Breite zur Verfügung zu haben. Durch den Einsatz von Metall-Glas-Quarz-übergängen gelang es, das Problem zu lösen. Der innere Probenraum bestand schließlich aus einem Quarzrohr von 6 mm Durchmesser mit ebenen Fenster, in das noch bequem die Kristalle und das flüssige Helium eingeführt werden konnten. Die Standzeit des He betrug bis zu 4,5 Stunden.

Das Hochvakuumssystem bestand aus einer Vorpumpe Leybold D2 und einer Öldiffusionspumpe Leybold DO 30. Temperaturen unterhalb von 4,2 K wurden durch Dampfdruckerniedrigung erreicht. Die tiefste erreichte Temperatur betrug 1,4 K. Zu diesem Zweck wurde eine Rootespumpe (Typ WA 150 von Heraeus) eingesetzt.

Messungen zwischen 4,2 K und 20 K wurden mit einem direkt auf ein Heliumvorratsgefäß aufgesetzten Verdampferkryostaten durchgeführt.

c) Das Magnetfeld wurde mit einem Elektromagneten der Firma Bruker, Typ B-E 25 C8 mit konischen Polschuhen aus Kobalt-eisen erzeugt. Das maximale Feld im Luftspalt von 16 mm Breite lag bei einem Spulenstrom von 50 A bei 33,8 kG. Es wurde mit Hilfe einer kleinen Induktionsspule und einem Kriechgalvanometer geeicht.

d) Das Meßlicht wurde von einem 1m (später 2m) Czerny-Turner Spektrometer der Fa. Jarrel-Ash spektral zerlegt. Das verwendete Gitter war bei $7\,500\text{ \AA}$ geblazed und hatte 1180 Stri-

che/mm. Die Apertur betrug $f/8,7$ ($f/17,4$). Die lineare Dispersion war in 1. Ordnung $8,2 \text{ \AA/mm}$ ($4,1 \text{ \AA/mm}$). Vor dem Eingangsspalt befand sich ein Kantenfilter der Fa. Schott, Typ RG 780, um das Anregungslicht zu absorbieren.

- e) Zum Nachweis der Lumineszenz wurde die Methode der phasenempfindlichen Gleichrichtung verwandt. Das entsprechend dem anregenden Licht ebenfalls modulierte Meßlicht wurde mit einem Photomultiplier, welcher mit dem Ausgangsspalt des Spektrometers verbunden war, nachgewiesen. Dabei wurde im Spektralbereich bis etwa $8\,500 \text{ \AA}$ ein RCA C 31000 E Multiplier mit S20 extended red Kathode eingesetzt. Bei größeren Wellenlängen wurde ein Multiplier der Fa. EMI Typ 9558 B mit S1 Kathode verwendet. Beide Multiplier wurden mit kaltem Stickstoffgas gekühlt. Außerdem waren sie mit 2 Mu-Metallgehäusen gegen das ungefähr 600 Gauss starke Streufeld des Magneten abgeschirmt.

Das Signal des Multipliers wurde mit einem phasenempfindlichen Verstärker der Fa. PAR, Typ HR8, verstärkt und mit einem x-t-Kompensationsschreiber der Fa. Servogor, Typ RE 511, aufgezeichnet.

Weitere Details der Versuchsanordnung sind bereits anderweitig ausführlich beschrieben,¹³⁾ so daß hierauf Bezug genommen werden kann.

3. Selbstabsorption

In Abb. 2 ist die Versuchsanordnung bei einer Selbstabsorptionsmessung zu sehen. Die Technik, welche von Leite¹⁴⁾ vorgeschlagen wurde, besteht darin, daß man die Lumineszenz-Intensitäten I_f und I_b bei "Front"- und "Back"-Anregung vergleicht. Die strahlende Rekombination ereignet sich praktisch unmittelbar an der Kristalloberfläche, da der Absorptionskoeffizient von GaAs bei der Wellenlänge des anregenden Lichts ungefähr $7 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ¹⁴⁾ und die ambipolare Diffusionslänge $< 1 \mu$ ¹⁵⁾ ist. Sie muß bei der "Back"-Anordnung vor der Messung den Kristall durchqueren. Man hat somit eine Lichtquelle für Absorptionsmessungen zur Verfügung, deren spektrale Leistung um einige Zehnerpotenzen größer ist, als die einer konventionellen Lichtquelle. Diese ist auf zwei Weisen nutzbar. Einerseits lassen sich wegen der zur Verfügung stehenden höheren spektralen Leistung an wesentlich dickeren Proben die Absorptionskoeffizienten α messen. Bei der normalen Transmissionstechnik ist jedoch die Probendicke der die Messung begrenzende Faktor.

Andererseits kann man diese Technik zu Identifikation des bindenden Zentrums eines gebundenen Exzitons verwenden, indem man die Absorption benachbarter Linien vergleicht. Lumineszenzlicht, welches von verbotenen Übergängen oder vom Zerfall von im thermischen Gleichgewicht nicht vorhandenen Zentren herrührt, sollte schwächer reabsorbiert werden als Licht, welches von Übergängen, welche erlaubt sind oder von im Gleichgewicht vorhandenen Zentren herrührt.

Wir nutzen diese Methode erstmals zur Identifikation bis dahin noch unbekannter Rekombinationsprozesse.

4. Kristalle

Es wurden ausschließlich hochreine undotierte oder schwach Sn-dotierte GaAs Epitaxieschichten untersucht. Nur bei der Messung des Sn-Akzeptor-Leitungsbandübergangs wurden etwas stärker dotierte Proben verwendet.

Höhere Verunreinigungskonzentrationen bringen einerseits den physikalischen Effekt einer Abschirmung der Coulombanziehung der Exzitonen mit sich. Andererseits werden die Lumineszenzlinien meist breiter und damit Strukturen nicht mehr so sauber auflösbar. Bei dem zur Verfügung stehenden geringen Feld von maximal 34 kG und dem sehr kleinen g-Wert des Leitungsbandelektrons von $0,52^{17)}$ mußte deshalb vor allem bei den Zeemanmessungen darauf geachtet werden, nur Proben mit möglichst scharfen Linien zu untersuchen, um die einzelnen Komponenten im Magnetfeld noch identifizieren zu können. Aus diesem Grunde wurde in Voruntersuchungen eine scharfe Probenauswahl getroffen.

Die untersuchten Schichten wurden nach dem Verfahren der Flüssigkeitsepitaxie von W. Stein (Varian, Palo Alto, USA) und E. Grobe (FTZ, Darmstadt) hergestellt. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die elektrischen Eigenschaften eines Teils von ihnen.

IV. Theoretischer Teil

1. Selbstabsorption

Das anregende Licht erzeugt eine Rekombinationsstrahlung der Intensität I_0 in einer Oberflächenschicht, deren Dicke relativ zur Dicke der Epitaxieschicht vernachlässigbar sein soll. Die Strahlung I_f , welche die Probe bei Frontanregung verläßt, besitzt infolge von Reflexionen an der Oberfläche eine geringere Intensität. Es ist

$$I_f = I_0 (1-R) \frac{1+R \exp(-2\alpha d)}{1-R^2 \exp(-2\alpha d)} \quad (1)$$

Dabei ist R das innere Reflexionsvermögen und α der Absorptionskoeffizient. d ist die Dicke der Schicht.

Die Intensität, welche die Probe nach Backanregung verläßt, ist entsprechend

$$I_b = I_0 \exp(-\alpha d) (1-R^2) / (1-R^2 \exp(-2\alpha d)) \quad (2)$$

Damit ergibt sich für das Intensitätsverhältnis

$$\frac{I_b}{I_f} = \frac{(1+R) \exp(-\alpha d)}{1 + R \exp(-2\alpha d)} \quad (3)$$

R ist in GaAs bei dieser Wellenlänge typisch $\approx 0,25$.¹⁴⁾

Unter der Annahme, daß $\exp(-2\alpha d) \ll 1$ ist, vereinfacht sich damit (3) zu

$$\frac{I_b}{I_f} = 1,25 \exp(-\alpha d) \quad (4)$$

Da wir bei beiden Messungen exakt dasselbe abbildende optische System benutzen, müssen an diesem Quotienten keine Korrekturen mehr angebracht werden.

2. Temperaturabhängigkeit der strahlenden Rekombination gebundener Exzitonen

In diesem Abschnitt wird mit Hilfe der Boltzmannstatistik eine Formel hergeleitet, welche es gestattet, die Temperaturabhängigkeit der integrierten Lumineszenz eines gebundenen Exzitons zu beschreiben. Anschließend wird untersucht, welche Dissoziationskanäle möglich sind, falls das bindende Zentrum ein neutraler Akzeptor ist. Abschätzungen für die entsprechenden Aktivierungsenergien werden angegeben.

Wir gehen davon aus, daß unser gebundenes Exziton einen Grundzustand E_0 und zwei Zustände höherer Energie E_1 und E_2 besitzt, in denen es mit den Aktivierungsenergien $E_{T1} = E_1 - E_0$ und $E_{T2} = E_2 - E_0$ dissoziieren kann. Es wird nun die durchschnittliche Zahl $N_0(T)$ der gebundenen Elektron-Lochpaare berechnet, welche bei einer festen Temperatur T im Grundzustand E_0 sind. Dabei gehen wir von folgenden Voraussetzungen aus:

- a) Jedes Elektron-Lochpaar ist ein vollständiges System; der Rest des Kristalls einschließlich der anderen Elektron-Lochpaare dient als Wärmebad, das heißt: Paarkorrelationen werden vernachlässigt.

b) Das 3-Niveausystem ist im thermischen Gleichgewicht mit dem Kristall der Temperatur T .

Unter diesen Voraussetzungen gehorcht die Verteilung der Elektron-Lochpaare dem Boltzmanngesetz. Es ergibt sich

$$N_0(T) + N_1(T) + N_2(T) = N_G(T) \quad (5)$$

$$N_1(T)/N_0(T) = (\alpha_1/\alpha_0) \exp |-(E_1-E_0)/kT| \quad (6)$$

$$N_2(T)/N_0(T) = (\alpha_2/\alpha_0) \exp |-(E_2-E_0)/kT| \quad (7)$$

$N_0(T)$, $N_1(T)$, $N_2(T)$ ist die durchschnittliche Zahl von gebundenen Exzitonen, welche sich in den Niveaus E_0 , E_1 , E_2 befindet; α_0 , α_1 , α_2 sind die Entartungen der Niveaus.

$N_G(T)$ ist die Gesamtzahl der Komplexe in den 3 Niveaus.

Kombination von (5), (6) und (7) ergibt:

$$N_G(T) = N_0(T) (1 + (\alpha_1/\alpha_0) \exp (-(E_1-E_0)/kT) + (\alpha_2/\alpha_0) \exp (-(E_2-E_0)/kT)) \quad (8)$$

Die Temperaturabhängigkeit von $N_G(T)$ ist nicht bekannt.

Wir nehmen an, daß $N_G(T)$ im später betrachteten Temperaturbereich konstant ist und somit $N_G(T) = N_G(0) = N_0(0)$ gilt.

Daraus ergibt sich:

$$\frac{N_0(T)}{N_0(0)} = (1 + C_1 \exp (-E_{T1}/kT) + C_2 \exp (-E_{T2}/kT))^{-1} \quad (9)$$

$$\text{mit } C_1 = \alpha_1/\alpha_0 \text{ und } C_2 = \alpha_2/\alpha_0$$

Genau dieser Bruchteil $N_0(T)/N_0(0)$ steht für die strahlende Rekombination mit der Energie $\hbar\omega$ bei der Temperatur T noch zur Verfügung. Wenn wir annehmen, daß die strahlende Über-

gangswahrscheinlichkeit in diesem Bereich konstant ist, ist das Intensitätsverhältnis der Rekombinationsstrahlung $\frac{I_T}{I_O} = \frac{N_O(T)}{N_O(0)}$

Aus (9) ergibt sich dann für die integrierte Emission I_T bei der Temperatur T

$$\frac{I_T}{I_O} = (1 + C_1 \exp(-E_{T_1}/kT) + C_2 \exp(-E_{T_2}/kT))^{-1} \quad (10)$$

Diese Formel wird im Teil V zur Anpassung der experimentellen Ergebnisse Verwendung finden.

Für die Dissoziation eines an einen neutralen Akzeptor gebundenen Exzitons (A^O, X) lassen sich vier sinnvolle physikalische Modelle aufstellen. Aus diesen Modellen resultieren verschiedene Dissoziationsenergien $E_{T_{a,b,c,d}}$ welche mit den gemessenen Werten E_{T_1} und E_{T_2} verglichen werden.

a) Dissoziation eines freien Exzitons



$$E_{T_a} = E(A^O, X) = E_B \quad (11)$$

b) Dissoziation eines freien Elektrons und eines freien Lochs



$$E_{T_b} = E_B + E_X \quad (12)$$

c) Dissoziation eines freien Lochs



$$E_{T_c} = E_B + E_X - E(A^O, e) = E_{T_b} - E(A^O, e) < E_{T_b} \quad (13)$$

d) Dissoziation eines freien Elektrons und zweier freier Löcher



$$E_{T_d} = E_{T_b} + E_A \gg E_{T_b} \quad (14)$$

3. Das freie Exziton

3.1. Die Energie des Grundzustandes in der effektiven Massenäherung

Die Lebensdauer freier Exzitonen ist in Halbleitern i. allg. um mehrere Zehnerpotenzen größer als die gebundener Exzitonen.¹⁸⁾ Weiterhin besitzen freie Exzitonen wesentlich größere Halbwertsbreiten. Dieser Effekt wird von Haynes¹⁹⁾ auf die auch noch bei tiefsten Temperaturen vorhandene endliche kinetische Energie zurückgeführt. Beides erschwert die experimentelle Bestimmung der Grundzustandsenergie erheblich. Da diese jedoch sowohl für die Idealstruktur der Kristalle und deren theoretische Beschreibung von großer Bedeutung ist, als auch als Parameter in jegliche Betrachtung gebundener Exzitonen eingeht, ist das Interesse an ihrer experimentellen und theoretischen Herleitung sehr groß.

Wir wollen hier kurz auf die Berechnung des Grundzustandes in der effektiven Massenäherung eingehen, wie man sie in verschiedenen Monographien findet.²⁰⁻²²⁾ Anschließend sollen einige Korrekturen, welche sich vor allem infolge der Entartung des Valenzbandes bei GaAs ergeben, diskutiert werden.

Das Verhalten eines Exzitons in einem idealen Kristall wird durch eine Schrödingergleichung beschrieben, in der im einfachsten Fall alle Teilchen bis auf das angeregte Elektron und das Loch vernachlässigt sind. Die Wirkung des periodischen Potentials wird durch die Verwendung von effektiven Massen berücksichtigt. Man nimmt an, daß zwischen dem Elektron und dem Loch eine Coulombwechselwirkung existiert, welche im

Fälle großer Radien durch die statische Dielektrizitätskonstante ϵ_0 des Kristalls modifiziert wird (Wannierfall).

Somit erhält man die Gleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_e - \frac{\hbar^2}{2m_h} \Delta_h - \frac{e^2}{\epsilon_0 |r_e - r_h|} \right) \psi = E\psi \quad (15)$$

Dies ist im wesentlichen die Schrödingergleichung des Wasserstoffproblems.

Als Lösung ergibt sich

$$E_n(K) = E_g - \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \epsilon_0^2} \cdot \frac{1}{n^2} + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} \quad (16)$$

dabei ist E_g die Energie des Bandabstandes, μ die reduzierte effektive Masse, $M = m_e + m_h$ die Gesamtmasse des Exzitons, K der Ausbreitungsvektor des Exzitons und n eine ganze Zahl. Für $K = 0$ und $n = 1$ erhält man die Energie E_X des tiefsten angeregten Zustands des freien Exzitons, welche meist als seine Bindungs- oder Dissoziationsenergie bezeichnet wird.

$$E_X = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \epsilon_0^2} \quad (17)$$

Bei der Herleitung dieser Formel wurden Effekte der Austauschwechselwirkung vernachlässigt, da sie bei größeren Radien eine geringere Rolle spielen sollten.²²⁾

Das von uns betrachtete GaAs besitzt am Punkt $K = 0$ der Brillouinzone ein oberstes vierfach entartetes Valenzband, von dem ein weiteres zweifach entartetes Valenzband abgespalten ist, infolge von Spin-Bahnaufspaltung. Das oberste Valenzband setzt sich aus zweifach entarteten Bändern mit

verschiedenen Krümmungen und damit verschiedenen effektiven Massen zusammen.

Bei den einfachsten Ansätzen zur Berechnung von E_X wird nur von dem schweren Lochband und dem Leitungsband ausgegangen. Man wählt also für die reduzierte effektive Masse μ_1 den Wert

$$\frac{1}{\mu_1} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_{h_h}} \quad (18)$$

In einigen neueren Arbeiten^{5,6)} werden beide Valenzbänder auf die gleiche Weise berücksichtigt. Von Czaja wird dabei der folgende Ansatz gewählt

$$\frac{1}{\mu_2} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_{h_1}} + \frac{1}{m_{h_h}} \quad (19)$$

Außer der Korrektur, welche durch das "leichte" Valenzband verursacht wird, werden häufig auch noch mit Hilfe der Störungsrechnung Anisotropieeffekte, Beimischungen des Spin-Bahn abgespaltenen Valenzbandes und der in K linearen Terme des Valenzbandes berücksichtigt. Bei GaAs wird durch erstere eine Anhebung der Bindungsenergie um 0,1 - 0,18 meV verursacht.⁵⁾ Letztere verursachen Korrekturen kleiner als 10^{-2} meV.⁵⁾ Es ist somit sicherlich richtig, in erster Näherung nur den wesentlich größeren Einfluß der effektiven Masse der leichten Löcher mit zu berücksichtigen. Der Ansatz (18) ist zu grob. Andererseits sind in (19) die Löcher mit doppeltem statistischem Gewicht relativ zu den Elektronen vertreten, welches für $m_{h_1} \rightarrow m_{h_h}$ zu einem fragwürdigen Ergebnis führt.

Eine Erweiterung des Ansatzes (19) würde es darstellen, die beiden Lochmassen mit den Zustandsdichten der entsprechenden Bänder zu gewichten. Dann ergibt sich folgendes:

$$\frac{1}{\mu_3} = \frac{1}{m_e} + \frac{A}{m_{h_h}} + \frac{B}{m_{h_l}} \quad (20)$$

mit $A/B = m_{h_h}^{3/2}/m_{h_l}^{3/2} = 13$ als Verhältnis der Zustandsdichten und $A + B = 1$. Die sich aus (18) - (20) ergebenden Werte für die effektive reduzierte Masse μ und die Bindungsenergie E_X sollen hier einander gegenübergestellt werden

$$(18) \quad \mu_1 = 0,05833 \quad m_0 \quad E_{X_1} = 5,13 \text{ meV}$$

$$(19) \quad \mu_2 = 0,03492 \quad m_0 \quad E_{X_2} = 3,05 \text{ meV}$$

$$(20) \quad \mu_3 = 0,0562 \quad m_0 \quad E_{X_3} = 4,92 \text{ meV}$$

Dabei wurden folgende Werte verwendet

$$m_e = 0,0665 \quad 24)$$

$$m_{h_l} = 0,087 \quad 25)$$

$$m_{h_h} = 0,475 \quad 25)$$

$$\epsilon_0 = 12,5 \quad 25)$$

Wir werden in Teil V diese Werte mit unseren experimentellen Ergebnissen vergleichen. Dabei wird sich zeigen, daß E_{X_3} der am besten mit den Messungen in Einklang stehende Wert ist.

3.2. Der Einfluß eines äußeren Magnetfeldes auf den Grundzustand

Im Falle isotroper Massen und von $K = 0$ hat der Hamilton-operator der wasserstoffähnlichen Schrödingergleichung die Form (26)

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + \frac{e\hbar}{2c} \left(\frac{1}{\Delta}\right) \hat{H}(\vec{r} \times (-i\nabla)) + \frac{e^2}{8\mu c^2} (\hat{H} \times \vec{r})^2 - \frac{e^2}{\epsilon_0 r} \quad (21)$$

Der erste und der letzte Term sind bereits aus (15) bekannt. Der zweite Term gibt eine lineare Zeemanaufspaltung von Zuständen mit nicht verschwindendem Bahndrehimpuls. Wegen der Anisotropie des Valenzbandes sollten bereits dem $1s$ -Zustand derartige höhere Zustände beigemischt sein.²⁶⁾ Der dritte Term ergibt eine quadratische diamagnetische Verschiebung. Bei höheren Feldern trägt der zweite Term mit entgegengesetzten Vorzeichen zum dritten Term beträchtlich in zweiter störungstheoretischer Näherung bei. Die Energieverschiebung sollte deshalb mit wachsendem Feld linear werden.

Da es nicht möglich ist, das Eigenwertproblem $\hat{H}\psi = E\psi$ mit $\hat{H}$ aus (21) allgemein zu lösen, ist man auf Näherungen angewiesen, in denen entweder die Magnetfeldterme (Niedrigfeldnäherung) oder der Coulombterm (Hochfeldnäherung) als kleine Störung behandelt werden. Als grobes Kriterium, welche Näherung man anzuwenden hat, dient der Vergleich von E_B aus (17) mit der magnetischen Energie $\frac{1}{2} \hbar \omega_0 = \frac{1}{2} \hbar \frac{eH}{\mu c}$. Nur für $E_B \ll \frac{1}{2} \hbar \omega_0$ kann man die Niedrigfeldnäherung anwenden. Für ein $\mu = 0,0562 m_0$ folgt, daß bereits bei 47 kG $E_B \approx \frac{1}{2} \hbar \omega_0$

ist. Man sollte somit bereits bei ähnlichen Feldern einen Übergang von der quadratischen zur linearen Energieverschiebung erhalten. Aus der quadratischen Verschiebung bei kleinen Feldern ergibt sich der Exzitonenradius senkrecht zum Feld zu

$$\langle x^2 + y^2 \rangle = \frac{8\mu c^2}{H^2 e^2} \Delta E \quad (22)$$

4. Gebundene Exzitonen

4.1. Die Bindungsenergie von Exzitonen an Störstellen

Seit Haynes^{'27)} erster Beobachtung von Exzitonen, welche an neutrale Donatoren in Si gebunden sind, wurden verschiedentlich Versuche gemacht, die Energie, mit der die Exzitonen an die Störstelle gebunden sind, mit der Tiefe der Störstelle zu korrelieren. Die "Haynessche Regel" ist das Ergebnis des ersten Versuchs. Sie besagt, daß $E(D^0, X) \approx 0,1 E_D$, wobei E_D die Ionisationsenergie des Donators ist. Die Bindungsenergie wird allgemein in Bruchteilen der Ionisationsenergie des bindenden Zentrums ausgedrückt. In der Folge stellte man fest, daß der entsprechende Faktor noch vom tatsächlichen Verhältnis der effektiven Massen $\sigma = \frac{m_e}{m_h}$ abhängt. Nach Sharma und Rodrigues²⁸⁾ und Munsch²⁹⁾ ergibt sich für ein $\sigma \approx 0,15$ bei GaAs für den (D^0, X) -Komplex eine Bindungsenergie

$$E(D^0, X) \approx 0,06 E_D \quad (23)$$

Nur wesentlich grobere Abschätzungen existieren für Exzitonen, welche an neutrale Akzeptoren gebunden sind.^{29,30)}

Nach Hopfield³⁰⁾ ergibt sich

$$E(A^0, X) \approx 0,07 E_A \quad (24)$$

Ausführlichere Rechnungen wurden für Exzitonen, welche an ionisierte Störstellen gebunden sind, angestellt. Ältere Rechnungen von Hopfield,³⁰⁾ Frost,³¹⁾ Suffczynski und Gorzkowski³²⁾ und Levy-Leblond³⁵⁾ nach denen die gleichzeitige Existenz von Exzitonen, welche an ionisierte Donatoren und Akzeptoren in GaAs gebunden sind, nicht möglich gewesen wäre, wurden von Sharma und Rodrigues³³⁾ und Gorzkowski und Suffczynski³⁴⁾ dahingehend modifiziert, daß die gleichzeitige Existenz möglich ist.

Für die Bindungsenergien ergibt sich³³⁾

$$E(D^+, X) \approx 0,06 E_D \quad (25)$$

$$E(A^-, X) \approx 0,4 E_A \quad (26)$$

Dabei ist der letztere Wert auch nur eine grobe Näherung.

Bild 3 gibt einen zusammenfassenden Überblick über die bei der Rekombination der verschiedenen gebundenen Exzitonen freiwerdenden Photonenenergien. Während bei der Rekombination des (D^0, X) -Komplexes die größte Energie frei werden sollte, erwartet man von der Rekombination von (A^-, X) die geringste Energie. Sie sollte kleiner als die Energie des entsprechenden Leitungsband-Akzeptor-Übergangs sein. Die Energien, welche bei der Rekombination der (D^+, X) - und (A^0, X) -Komplexe frei werden, liegen dazwischen. Dabei wurde

jeweils von effektive Massezentren ausgehen.

4.2. Das Exziton an einer ionisierten Störstelle

Eine in das Kristallgitter eingebaute ionisierte Störstelle (Donator oder Akzeptor) besitzt keine freien Valenzen mehr. Ihr kommt der Gesamtdrehimpuls $j = 0$ zu. Sie besitzt dagegen eine Coulombladung und kann Elektron-Loch-Paare an sich binden, wobei je nach der Art der Störstelle das Elektron oder das Loch stärker gebunden sind.

Das Gitter von GaAs besitzt die Symmetrie T_d . Das Minimum des Leitungsbandes transformiert sich nach Γ_6 ,²³⁾ d. h. man kann in einer atomphysikalischen Näherung den Elektronen den Gesamtdrehimpuls $j_e = 1/2$ zuordnen.³⁶⁾ Das Maximum des obersten Leitungsbandes transformiert sich nach Γ_8 .²³⁾ Somit kann den Löchern in derselben Näherung der Drehimpuls $j_h = 3/2$ zugeschrieben werden.³⁶⁾ Für den Ausgangszustand der strahlenden Rekombination eines (A^-, X) oder (D^+, X) -Komplexes ergeben sich infolge von j - j -Kopplung von Elektron und Loch zwei Energieniveaus mit $J = 1$ und $J = 2$, wobei der Zustand mit $J = 2$ der niedrigste ist. Eine exakte Rechnung unter Berücksichtigung der Kristallfeldaufspaltung ergibt

$$\Gamma_6 \times \Gamma_8 = \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5 \quad (27)$$

Da diese in allgemeinen sehr klein ist,^{37,38)} wird sie im weiteren vernachlässigt. Die strahlende Rekombination eines solchen gebundenen Exzitons kann somit beschrieben werden durch die Übergänge

$$J = 2,1 \rightarrow J = 0$$

Der Übergang $J = 2 \rightarrow 0$ ist an sich dipolverboten. Bei tiefsten Temperaturen ist der $J = 2$ Zustand jedoch häufig thermisch so stark besetzt,³⁶⁾ daß der Übergang dennoch gleich intensiv wie der erlaubte Übergang $J = 1 \rightarrow 0$ in der Lumineszenz zu sehen ist. Die Aufspaltung der verschiedenen Terme und Übergänge ist in Bild 4 zu sehen. Das Magnetfeld hebt das Übergangsverbot $j = 2 \rightarrow 0$ teilweise auf. Dies geschieht dadurch, daß den Zuständen mit $\langle \alpha | = \langle j = 2, m_j = 0, \pm 1 |$ solche mit $\langle \beta | = \langle j = 1, m_j = 0, \pm 1 |$ beigemischt werden. Da die Übergangswahrscheinlichkeit proportional dem Quadrat des Dipolmatrixelements ist, dieses jedoch die Form $\langle \alpha + H\beta | \mathcal{R} | \gamma \rangle$ mit $\langle \alpha | \mathcal{R} | \gamma \rangle = 0$ hat, sollte die Oszillatorenstärke des $j = 2 \rightarrow 0$ Übergangs mit zunehmendem Feld quadratisch größer werden, gegenüber der Oszillatorenstärke ohne Feld. Dieser Effekt wurde bei ZnTe³⁹⁾ beobachtet.

Während die Übergänge $J = 1,2, m_j = 0, \pm 1 \rightarrow 0$ ganz oder teilweise polarisiert sind, bleiben die doppelt verbotenen Übergänge $J = 2, m_j = 2 \rightarrow 0$ unpolarisiert.

4.3. Das Exziton an einem neutralen Donator

Das an einen neutralen Donator gebundene Exziton besteht aus zwei Elektronen mit $j = 1/2$, welche aus dem Γ_6 -Leitungsband stammen und aus einem Loch mit $j = 3/2$, welches aus dem Γ_8 -Valenzband stammt. Dabei wird dieselbe Näherung wie in Kapitel 4.2. benutzt. Die beiden Elektronen müssen ihren Spin gemäß dem Pauliprinzip absättigen. Zum Gesamtdrehimpuls

$J = 3/2$ des (D^0, X) -Komplexes trägt demnach nur das Loch bei. Endzustand des Übergangs ist der neutrale Donator, dessen Drehimpuls $J = 1/2$ durch den Drehimpuls des an ihn gebundenen Elektrons bestimmt wird. Im Magnetfeld spaltet der Übergang $J = 3/2 \rightarrow J = 1/2$ in sechs erlaubte und zwei verbotene Übergänge auf. Abbildung 5 zeigt dies. Alle sechs erlaubten Übergänge sind vollständig polarisiert. Die ersten Beobachtungen des Zeemaneffektes an (D^0, X) -Systemen wurden in $CdS^{40)}$ und $GaP^{46,41)}$ gemacht.

4.4. Das Exziton am neutralen Akzeptor

Über die Existenz von Exzitonen, welche an neutrale Akzeptoren gebunden sind, gibt es für III-V Verbindungen erst seit kurzem Information. Sie wurde etwa zur gleichen Zeit von Dean et al.⁴²⁾ in GaP und von uns⁴³⁾ in $GaAs$ gefunden. Eine theoretische Behandlung des Zeemaneffektes an ihnen liegt noch nicht vor. Aus diesem Grunde sollen sie hier etwas ausführlicher behandelt werden. Wir gehen zuerst auf die Rekombination ohne Magnetfeld ein. Anschließend betrachten wir den linearen und den quadratischen Zeemaneffekt des niedrigsten angeregten Zustandes. Dabei wird der von Luttinger⁴⁴⁾ abgeleitete Zeeman-Hamiltonoperator für den Fall kubischer Symmetrie benutzt.

4.4.1. j-j-Kopplung

Der (A^0, X) -Komplex besteht außer dem negativ geladenen Rumpf mit $j = 0$, aus zwei Löchern mit $j = 3/2$ und einem Elektron

mit $j = 1/2$. Der Gesamtdrehimpuls J bestimmt sich wiederum nach den Regeln der Vektoraddition für j - j -Kopplung unter Berücksichtigung des Pauliprinzip. Durch Kopplung der Drehimpulse der Löcher ergeben sich die Gesamtdrehimpulse $J_h = 0, 1, 2, 3$, von denen $J_h = 1, 3$ pauliverboten sind. Ankopplung des Elektrons führt zu den Gesamtdrehimpulsen $J = 1/2, 3/2, 5/2$ des (A^O, X) -Komplexes. Der neutrale Akzeptor hat den Drehimpuls $J = 3/2$. Der strahlende Zerfall des gebundenen Exzitons erfolgt also über die drei dipolerlaubten Übergänge $J = 1/2, 3/2, 5/2 \rightarrow J = 3/2$.

Im Magnetfeld spalten diese drei Übergänge in insgesamt 28 polarisierte Übergänge auf. Bild 6 zeigt dies. Dabei sind in diesem Bild verbotene Übergänge nicht eingezeichnet. Eine mögliche weitere Aufspaltung von Zuständen höherer Entartung infolge des Kristallfeldes wurde vernachlässigt. Bei der energetischen Anordnung der Terme des angeregten Zustandes wurde bereits das Ergebnis der Messungen von Kapitel V berücksichtigt. Auf Grund der Zeemanaufspaltung ergibt sich, daß $J = 1/2$ der tiefste angeregte Zustand ist.

4.4.2. Der Spinhamiltonoperator

a. Linearer Zeemaneffekt

Bei tieferen Temperaturen und zunehmender j - j -Kopplung ist der $J = 1/2 \rightarrow J = 3/2$ Übergang der einzige in den Spektren noch zu findende.^{42,43)} Wir wollen seine Aufspaltung und Verschiebung im Magnetfeld etwas näher betrachten.

Der Zustand $J = 1/2$ des gebundenen Exzitons transformiert sich in T_d wie Γ_6 . Die Spinentartung des Elektrons bestimmt allein das Verhalten dieses Zustandes im Magnetfeld. Der Zeemanhamiltonoperator lautet in diesem Fall⁴²⁾

$$\hat{H}^{(ex)} = g_e \cdot \mu_B \cdot \vec{J} \cdot \vec{H} \quad (28)$$

Dabei ist μ_B das Bohrsche Magneton und g_e der Landéfaktor des Elektrons, welcher als isotrop bezüglich der Magnetfeldrichtung angenommen wird.³⁶⁾

Der Grundzustand des neutralen Akzeptors transformiert sich in T_d wie Γ_8 . Speziell für diesen Zustand hat Luttinger den Hamiltonoperator in einem äußeren Magnetfeld abgeleitet.

Dieser setzt sich aus einem reinen Bahnanteil, einem reinen Spinanteil und einem Anteil zusammen, welcher die Spin-Bahn-Wechselwirkung berücksichtigt.

$$\hat{H} = \hat{H}^{(o)} + \hat{H}^{(s)} + \hat{H}^{(so)} \quad (29)$$

In diesem Ausdruck tauchen insgesamt fünf Parameter auf. Durch Einführung von effektiven Parametern K und L gelang es Yafet und Thomas,⁴⁵⁾ den Ausdruck auf eine einfachere Form zu bringen. Der Hamiltonoperator lautet dann explizit

$$\hat{H}^{(h)} = \mu_B \cdot K \cdot \vec{J} \cdot \vec{H} + L(H_x J_x^3 + H_y J_y^3 + H_z J_z^3) \quad (30)$$

Dabei sind K und L ähnlich wie im atomaren Fall isotrope und anisotrope Landéparameter. Der letztere stellt ein Maß für die Spin-Bahn-Kopplung der Valenzbandzustände dar. Wenn keine solche Wechselwirkung vorhanden ist, verschwindet L. x, y, z beziehen sich auf die Koordinatenachsen der Einheitszelle

des Kristalls.

Zur Berechnung der Energieniveaus im Magnetfeld betrachten wir den Spezialfall $H \parallel (001)$. Die Zeemanenergien der Eigenzustände $|J, M_J\rangle$ ergeben sich dann wie folgt aus (28) und (30):

$$\hat{H}^{(ex)} |J, M_J\rangle = \mu_B g_e M_J |J, M_J\rangle \quad (31)$$

für den niedrigsten angeregten Zustand $J = 1/2$ von (A^O, X) und

$$H^{(h)} |J, M_J\rangle = \mu_B H (K M_J + L M_J^3) |J, M_J\rangle \quad (32)$$

für den Grundzustand des Akzeptors mit $J = 3/2$.

Die Energieaufspaltung relativ zur Energie des Nullfeldniveaus beträgt somit:

$$E(1/2, \pm 1/2) = \pm \frac{1}{2} g_e \mu_B H \quad (33)$$

$$E(3/2, \pm 1/2) = \pm \frac{1}{2} g_{h_{1/2}} \mu_B H \quad (34)$$

$$E(3/2, \pm 3/2) = \pm \frac{3}{2} g_{h_{3/2}} \mu_B H \quad (35)$$

$$\text{dabei ist } g_{h_{1/2}} = K + \frac{1}{4} L \text{ und } g_{h_{3/2}} = K + \frac{9}{4} L \quad (36)$$

Die Aufspaltung ist in Abb. 7 dargestellt. Die g -Werte haben hier somit die Funktion empirischer Parameter. Für den Fall einer beliebigen Magnetfeldrichtung relativ zur Kristallachse

erhält man für die Aufspaltungsparameter $g_{h_{1/2}}$ und $g_{h_{3/2}}$ ⁴⁶⁾

$$9 g_{h_{3/2}}^2 = 5a^2 + 3b^2 + 4a(a^2 + \frac{b^2}{2} (9(l^4 + m^4 + n^4) - 3))^{1/2} \quad (37)$$

$$g_{h_{1/2}}^2 = 5a^2 + 3b^2 - 4a(a^2 + \frac{b^2}{2} (9(l^4 + m^4 + n^4) - 3))^{1/2} \quad (38)$$

$$\text{mit } a = K + \frac{7}{4} L \quad \text{und} \quad b^2 = L(K + \frac{5}{2} L) \quad (39)$$

l, m, n sind die Richtungskosinusse bezüglich der drei kubischen Kristallachsen.

Die Richtungsabhängigkeit der Zeemanaufspaltung ist somit allein auf die Anisotropie des Lochs zurückzuführen. Die Ungleichheit der Parameter $g_{h_{1/2}}$ und $g_{h_{3/2}}$ ist nach (36) ein direktes Maß dafür, da sie bis auf unterschiedliche Anteile des Anisotropieparameters L gleich sind.

Abschließend seien noch einige Bemerkungen zu den Auswahlregeln gemacht, welche zu den u. a. in Abb. 7 aufgeführten Übergängen führen. Die hier angewandten atomaren Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge im Magnetfeld gelten nur, wenn die Parität der Exzitonzustände eine gute Quantenzahl ist. T_d besitzt keine Inversionssymmetrie. Diese bleibt jedoch für die Envelopefunktion des Exzitons annähernd erhalten.⁴⁷⁾ Das gebundene Exziton befindet sich dann in der Symmetriegruppe $O_h = T_d \times I$. Diese reduziert sich in einem äußeren Magnetfeld $H \parallel (001)$ auf C_{4h} und nicht auf S_4 , wie dies in T_d der Fall wäre.⁴⁸⁾ In S_4 wären die in Bild 7 aufgeführten Dipolübergänge nicht erlaubt. In C_{4h} sind sie es. Die Darstellungen, nach denen Γ_6, Γ_8 aus O_h beim Übergang zu C_{4h} ausreduziert werden, sind in Bild 7 ebenfalls angegeben.

b. Diamagnetische Verschiebung

Der Bahnanteil $H^{(0)}$ des Zeemanhamiltonoperators (29) enthält Anteile, welche vom Quadrat der Magnetfeldstärke abhängen und bei großen Bahnradien einen erheblichen Beitrag liefern können. Das Einschalten des Magnetfeldes führt dann zu einer Erhöhung der Energie des Gesamtsystems.⁴⁹⁾ Falls der gebundene Zustand aus mehreren Teilchen besteht, kann der quadratische Term für den Fall $H \parallel (001)$ in der Form geschrieben werden

$$\Delta E = \frac{e^2 H^2}{8c^2} \sum_i \frac{1}{m_i} \langle x_i^2 + y_i^2 \rangle \quad (40)$$

Dabei ist $\langle x_i^2 + y_i^2 \rangle$ der Erwartungswert der Bahn des i-ten Teilchens mit der Masse m_i senkrecht zum Magnetfeld.

Im Falle verschieden stark gebundener Teilchen, wird sicherlich das Teilchen mit der kleinsten Bindungsenergie, d.h., dem größten Bahnradius den überwiegenden Beitrag liefern.

V. Meßergebnisse und Diskussion

1. Sn-dotiertes GaAs

1.1. Das Exziton am neutralen Sn-Akzeptor

In diesem Abschnitt wird zuerst der (Sn^0, X) -Komplex als das Zentrum identifiziert, welches für eine in Sn-dotierten GaAs Kristallen beobachtete schmale Emissionslinie verantwortlich ist. Diese Linie wird im Magnetfeld untersucht. Man gewinnt daraus Information über die isotropen und anisotropen Landéfactoren und den Radius des schwach gebundenen Lochs. Zuletzt werden die Mechanismen untersucht, welche das Rekombinationszentrum bei höheren Temperaturen zerstören.

1.1.1. Identifikation des Rekombinationsprozesses

Abbildung 8 zeigt die Emission einer Sn dotierten Probe bei 1,6 K bei hoher Anregungsintensität. Bei geringen Anregungsintensitäten dominiert der höhenenergetische Teil des Spektrums. Bei $1,5073_5$ eV zeigt sich eine extrem schmale Linie, deren Halbwertbreite bei 4,2 K nur 0,16 meV und damit kleiner als $kT = 0,36$ meV ist. Dies und die energetische Lage deutet darauf hin, daß die Linie durch die Rekombination eines gebundenen Exzitons verursacht wird, zumal auch Versuche, sie mit Hilfe der Theorie von Eagles oder der Quanten-defekttechnik als Störstellen-Bandübergang zu beschreiben, fehlschlagen. ^{43,50)}

Nun taucht die Frage nach der Natur des bindenden Zentrums auf. Sie kann zum Teil durch eine Messung der Selbstabsorption der Lumineszenzlinie entschieden werden (s. Kapitel III. 2.2. und IV. 1.). Aus den Selbstabsorptionsmessungen ergibt sich ein $e^{ad} = 2,8 \pm 0,3$ bei der Wellenlänge unserer Linie. Mit einer normalen Absorptionstechnik wurde der Absorptionsuntergrund in der Umgebung der Wellenlänge der Linie zu $e^{ad} = 3,1 \pm 3$ gemessen. Beide Werte stimmen innerhalb des experimentellen Fehlers überein und zeigen an, daß eine Selbstabsorption der Lumineszenz nicht nachweisbar ist. Daraus läßt sich schließen, daß das bindende Zentrum im thermischen Gleichgewicht nicht existiert. Halleffektmessungen⁺ bei tiefen Temperaturen zeigen, daß das Fermi-niveau durch die flachen Donatoren festgehalten wird. Ein tiefer Donator wird dabei nicht gefunden. Das bindende Zentrum ist somit ein ionisierter Donator unterhalb des Fermi-niveaus oder ein neutraler Akzeptor und weder ein neutraler Donator noch ein ionisierter Akzeptor. Dies wird auch durch die Abhängigkeit der Lumineszenzintensität von der Anregungsintensität bestätigt.^{43,50)}

Abbildung 9 zeigt die betrachtete Linie ohne Magnetfeld und deren Aufspaltung in einem Feld von ca. 34 kG. Abbildung 10 zeigt die Polarisationsabhängigkeit der einzelnen Komponenten. Es zeigt sich, daß die Linie in 6 Komponenten aufspal-

⁺) Herr P. Hiesinger stellte freundlicherweise diese Messungen zur Verfügung

tet. Zwei von ihnen sind parallel und vier sind senkrecht zum Feld polarisiert.

Wäre das bindende Zentrum ionisiert (Kap. IV. 4.2., Abb. 4), so sollte die Zeemanaufspaltung nur drei vollständig erlaubte Komponenten zeigen. Die Intensität der drei nur in erster Näherung erlaubten Komponenten sollte quadratisch mit dem Feld ansteigen. Es wurde festgestellt, daß die relative Intensität der einzelnen Komponenten hier jedoch nicht vom Feld abhängt. Außerdem sollte eine Nullfeldaufspaltung der Linie existieren, entsprechend dem Dublett $J = 2,1 \rightarrow J = 0$. Eine Extrapolation der Lage der einzelnen Zeemankomponenten nach $H = 0$ ergibt keinerlei Anhaltspunkt dafür. Dies zeigt Abbildung 11. Alle Komponenten sollten vom selben erlaubten Übergang herrühren. Eine ionisierte Verunreinigung kann als bindendes Zentrum ausgeschlossen werden.

Wir betrachten nun den Fall, daß das bindende Zentrum ein neutraler Akzeptor ist. In diesem Fall könnte man bereits ohne Feld ein Triplett erwarten. Mit wachsender Tiefe des bindenden Zentrums wächst jedoch die j-j-Kopplung und damit die Aufspaltung des Triplets. Bei tiefsten Temperaturen sollte dann im thermischen Gleichgewicht nur der niedrigste angeregte Zustand bevölkert sein. Dieser würde sich in unserem Fall als ein $J = 1/2$ Zustand ergeben. Ein $J = 3/2$ oder $5/2$ Zustand steht im Widerspruch zur Zeemanaufspaltung (s. Abb. 6). Ähnliches wurde von Dean⁴²⁾ an tiefen Akzeptoren in GaP beobachtet. Wir schließen aus diesen Überlegungen, daß das

bindende Zentrum ein neutraler Akzeptor ist und der energetisch niedrigste Zustand des gebundenen Exzitons ein $J = 1/2$ Zustand ist. Da das gebundene Exziton nur in Sn-dotiertem Material beobachtet wird, kann man schließen, daß der bindende Akzeptor durch die Sn-Dotierung hervorgerufen wird. Er könnte entweder aus einem Sn-Donator mit einer benachbarten Ga-Leerstelle bestehen oder aus einem Sn-Atom auf As-Platz. Die erste Möglichkeit scheint unwahrscheinlich zu sein, da das gebundene Exziton in Gasphasenepitaxie-Material nicht gefunden wurde. Wegen seiner gegenüber Flüssigkeitsepitaxie-Material größeren Konzentration an Ga-Leerstellen sollte hier die Lumineszenz sogar verstärkt auftreten.

Der Sn-Akzeptor selbst besitzt eine Ionisationsenergie von $171 \text{ meV}^{7)}$. Wenn wir daraus und aus unseren aus dem g_e -Wert berechneten m_e^+ das effektive Masseverhältnis $\frac{m_h^+}{m_e^+}$ und die Bindungsenergie des Exzitons an das Zentrum abschätzen (s. Kap. IV. 4.1.), so erhalten wir einen Wert von ungefähr $9,5 \text{ meV}$. Dieser stimmt in etwa mit dem aus der Linienlage berechneten Wert von $8,1 \text{ meV}$ überein. Wenn man die Unzulänglichkeit des benutzten effektive Massemodells berücksichtigt, ist die Übereinstimmung sogar recht befriedigend. Dabei wurde $E_g = 1,5202 \text{ eV}^{9)}$ und $E_x = 4,9 \text{ meV}$ angenommen. Wir schließen daraus, daß mit großer Wahrscheinlichkeit der Sn-Akzeptor selbst das bindende Zentrum ist.

1.1.2. Lineare Zeemanaufspaltung

Abbildung 12 zeigt die genaue Abhängigkeit der gebundenen Exzitonenlinie vom Magnetfeld. Man sieht, daß der in Abb. 11 gezeigten Aufspaltung noch eine nichtlineare Verschiebung überlagert ist. Diese wird im nächsten Abschnitt näher betrachtet.

Wie wir in Abb. 10 bereits sahen, erhalten wir eine Aufspaltung in insgesamt 6 Komponenten, wobei die mittleren beiden senkrecht zum Feld polarisierten Komponenten nicht vollständig aufgelöst sind. Die Zuordnung der einzelnen Komponenten A, B, C, D, E zu den entsprechenden Übergängen zwischen den verschiedenen Energietermen ist ebenfalls in Bild 10 angegeben. Entsprechend bezeichnen in Bild 7 die Buchstaben A, B, C, D, E die entsprechenden Emissionslinien im Magnetfeld.

Aus der Größe der linearen Aufspaltung (Abb. 11) lassen sich sofort die empirischen Parameter g_e , $g_{h_{1/2}}$ und $g_{h_{3/2}}$ (siehe Abb. 7 und Kapitel IV. 4.4.3.) bestimmen. Wir erhalten dafür

$$\begin{aligned} g_e &= 1,43 \pm 0,02 \\ g_{h_{1/2}} &= 0,63 \pm 0,02 \\ g_{h_{3/2}} &= 0,48 \pm 0,05 \end{aligned} \tag{41}$$

Die Verschiedenheit der beiden g-Werte weist auf eine geringe Anisotropie des Akzeptorgrundzustandes hin. Wir können aus ihnen die isotropen und anisotropen Landéfactoren K und L berechnen. Da die Oberfläche unserer Epitaxieschicht mit einer (100) Ebene zusammenfällt, kann die Magnetfeldrichtung

von der (001) über die (011) bis zur (010) Richtung variiert werden.

Für $H \parallel (001)$ ergibt sich nach Gleichung (36) direkt

$$K = 0,65 \pm 0,02$$

$$L = 0,08 \pm 0,02$$

(42)

Daraus liesse sich wiederum die Zeemanaufspaltung für andere Feldrichtungen berechnen.

Die geringe Anisotropie der Aufspaltung des $(\text{Sn}^{\text{O}}, \text{X})$ -Komplexes läßt sich mit der starken Bindungsenergie von $171 \text{ meV}^{7)}$ des an den Akzeptor gebundenen Lochs, welches auch für das negative Vorzeichen verantwortlich ist, erklären. Mit zunehmender Tiefe des Zentrums sollte $|L|$ noch weiter anwachsen,⁴²⁾ so daß für tiefere bindende Zentren eine noch stärkere Anisotropie des Zeemaneffektes zu erwarten ist.

Der g_e -Wert des Elektrons läßt sich noch zu einer Bestimmung der effektiven Masse benutzen. Nach Roth⁵¹⁾ ist der Zusammenhang zwischen dem Landéfaktor g_e des Elektrons im Leitungsband, der effektiven Masse m_e^+ , der Spin-Bahnaufspaltung Δ und der Energie der Bandlücke E_g der folgende:

$$g_e = 2 \left[1 - \left(\frac{m_0}{m_e^+} - 1 \right) \frac{\Delta}{3 E_g + 2 \Delta} \right] \quad (43)$$

Da das Elektron nur relativ schwach an den Komplex gebunden ist, kann diese Gleichung für eine ungefähre Abschätzung von m_e^+ herangezogen werden. Mit $E_g = 1,5202 \text{ eV}^{9)}$ und $\Delta = 0,33 \text{ eV}^{52)}$ ergibt sich ein

$$m_e^+ = 0,11 m_0 \quad (44)$$

Mit diesem Wert erhält man eine Abschätzung der Bindungsenergie des Exzitons an das Zentrum (siehe V. 1.1.1.), welche gut mit dem aus der Linienlage berechneten übereinstimmt.

1.1.3. Diamagnetische Verschiebung

Wie bereits im vorigen Abschnitt erwähnt wurde, ist der Aufspaltung der Linie im Magnetfeld noch eine starke nichtlineare Verschiebung überlagert. Wenn man sich die Verschiebung der Linienlage der einzelnen Linien im Magnetfeld als eine Überlagerung eines linearen Zeemaneffektes mit einer quadratischen diamagnetischen Verschiebung vorstellt, so erhält man den Ansatz

$$\frac{\Delta E}{\mu_B H} = A + B \mu_B H \quad (45)$$

Dies ist eine Geradengleichung, wobei der Achsenabschnitt A implizit den g-Wert und die Steigung B den diamagnetischen Verschiebungsterm enthält. μ_B ist das Bohrsche Magneton.

Abbildung 13 zeigt nun die entsprechende Auftragung. Es ergibt sich, daß in der Tat alle Komponenten dieselbe quadratische Verschiebung erfahren. Wir erhalten daraus einen Wert von

$$B = 16,8 \pm 0,2 \text{ meV} \quad (46)$$

Da sich prinzipiell sowohl Anfangs- wie auch Endzustand eines Übergangs diamagnetisch verschieben können, messen wir hier nur eine Energiedifferenz. Wegen der starken Bindung von $171 \text{ meV}^{7)}$ des einen Loches an den Akzeptor sollte

jedoch der Beitrag des Endzustandes vernachlässigbar sein. Die Verschiebung wird im wesentlichen durch das Loch und das Elektron des Exzitons verursacht. Wir erhalten damit aus (40)

$$\Delta E = \frac{e^2 H^2}{8c^2} \left(\frac{1}{m_e} \langle x_e^2 + y_e^2 \rangle + \frac{1}{m_{h2}} \langle x_{h2}^2 + y_{h2}^2 \rangle \right) \quad (47)$$

Ohne zusätzliche Annahme läßt sich in diesem Fall keine weitere Information gewinnen. Da das Elektron auf Grund seiner Bindung von ca. 9 meV an den Akzeptor (siehe nächster Abschnitt) noch ungefähr auf seiner Bohrschen Bahn sein dürfte, kann man mit Hilfe von einer mittleren Valenzbandmasse $\bar{m}_h = 0,447 m_o^{25)}$ den Radius des extrem schwach gebundenen 2. Lochs zu

$$r_h \approx 240 \text{ \AA} \quad (48)$$

abschätzen. Dieser Wert ist jedoch nur als eine grobe Näherung zu betrachten.

1.1.4. Dissoziationsmechanismen

Bei tiefen Temperaturen wird die kantennahe Lumineszenz von GaAs durch die Rekombination gebundener Exzitonen dominiert.^{1,11,43,53)} Obgleich vermutet wird, daß bei höheren Temperaturen andere Rekombinationsprozesse vorherrschen, gibt es bisher nur wenige Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz von GaAs¹⁾ und anderen III-V-Verbindungen.⁴¹⁾ Exzitonen, welche an neutrale Akzeptoren gebunden sind, wurden bisher nicht studiert. Wir wollen uns hier mit der Temperaturabhängigkeit der strahlenden Rekombination des (Sn^O, X) -Komplexes beschäftigen und berichten in Kapitel V. 2.1.2.b über Exzitonen, welche an effektive Masse-

akzeptoren gebunden sind. Aus den Messungen werden die Details der Dissoziationsprozesse hergeleitet. Die Bindungsenergien des Elektrons und des Lochs an den neutralen Akzeptor werden berechnet und die spektrale Lage der Rekombinationsstrahlung von Exzitonen, welche an die entsprechenden ionisierten Akzeptoren gebunden sind, wird vorausgesagt.

Abbildung 14 zeigt die integrierte Intensität der Linie bei $1,5073_5$ eV gegen $1/T$ in einer halblogarithmischen Auftragung. Mit abnehmender Temperatur sättigt sich die Intensität. Da unterhalb von 5 K keine Intensitätsänderung mehr zu beachten ist, wurden die entsprechenden Meßpunkte nicht mehr aufgetragen. Oberhalb von 10 K sinkt die Intensität exponentiell mit einer Aktivierungsenergie E_{T_2} . Die offenen Kreise geben die experimentellen Werte wieder. Sie können theoretisch nicht mit der Energie E_{T_2} alleine angepaßt werden. Dies folgt aus einem Vergleich der Meßpunkte mit den gestrichelten Linien in Abb. 14. Diese stellen bestmögliche Anpassungen der Temperaturabhängigkeit bei höheren und tieferen Temperaturen mit Hilfe einer Formel dar, welche ursprünglich von Williams und Eyring⁵⁴⁾ vorgeschlagen wurde und nur auf einem Aktivierungsprozeß basiert. Wir haben somit anzunehmen, daß unser gebundenes Exziton zumindest zwei Dissoziationskanäle besitzt. Unter dieser Voraussetzung wurde in Kap. IV. 2. eine Formel abgeleitet, welche, wie der Vergleich zwischen den Meßpunkten und der durchgezogenen Linie in Abb. 14 zeigt, unsere Messungen hervorragend beschreibt. Die daraus gewonnenen Aktivierungsenergien E_{T_1} und E_{T_2} sind in den letzten beiden Spalten von Tabelle II zu finden. Außerdem sind in

dieser Tabelle noch die Energiedifferenzen

$$\Delta E = E_g - \hbar\omega^+ = E_X + E_B \quad (48)$$

aufgeführt. Dabei ist E_g die Energie des Bandabstands, $\hbar\omega^+$ die Photonenenergie der Lumineszenz, E_X die Ionisationsenergie des freien Exzitons und E_B die Bindungsenergie des Exzitons an das Zentrum. Die vierte Spalte enthält die daraus berechneten Energien E_B . Dabei wurde ein $E_X = 4,9$ meV verwendet und vorausgesetzt, daß E_g im betrachteten Bereich temperaturunabhängig ist.

Wir sehen, daß ab etwa 6 K ein erster Dissoziationsprozeß mit der sehr kleinen Aktivierungsenergie E_{T_1} dominiert. Diese Energie ist wesentlich kleiner als die Bindungsenergie des Exzitons an das Zentrum, wie man durch einen Vergleich der entsprechenden Energien in Tabelle II sieht. Es ist offensichtlich, daß nur die Dissoziation eines freien Loches von dem Komplex diese erste Intensitätsabnahme bewirken kann. Wie durch Prozeß c) in Kap. IV. 2. beschrieben wird, bleibt ein Exziton, welches an den ionisierten Akzeptor gebunden ist, zurück. Die Aktivierungsenergien der anderen Prozesse a), b), d) sind viel zu groß, um die Messungen erklären zu können. Dies bedeutet, daß die Bindungsenergie des zweiten Loches im (Sn^0, X) -Komplex geringer ist, als die Ionisationsenergie E_X des freien Exzitons. Das neutrale Zentrum wirkt auf das 2. Loch abstoßend, die Bindung rührt vom Elektron her. Man kann die Bindungsenergie dieses Elektrons an den neutralen Akzeptor nun aus der Energiebilanz

$$E_B + E_X = E_{h_2} + E_e \quad (49)$$

berechnen. Mit Hilfe dieser Energie und der Ionisationsenergie des neutralen Akzeptors können wir theoretisch die spektrale Lage $\hbar\omega_1$ einer Emission vorhersagen, welche von der strahlenden Rekombination eines Exzitons, welches an einen ionisierten Akzeptors gebunden ist, herrührt. Denn es gilt

$$\hbar\omega_1 = E_g - E(A^-, X) \sqrt{\frac{E_X}{E_g - E_A - E_e}} \quad (50)$$

Die Bindungsenergien der verschiedenen Löcher und des Elektrons und die spektrale Lage der vorhergesagten (A^-, X) -Emission sind in Tabelle III aufgeführt. Die Werte für $E_B + E_X$ aus Tabelle II wurden zur Berechnung von E_e benutzt. Außerdem ist noch die relative Bindungsenergie $E_e/(E_B + E_X)$ angegeben.

Wir identifizierten nunmehr den Prozeß, welcher zu der ersten Intensitätsabnahme führt, als die thermische Befreiung eines Loches.

Ab ungefähr 8 - 9 K beginnt ein anderer Prozeß einzusetzen, welcher die Aktivierungsenergie E_{T_2} besitzt. Wir stellen fest, daß die Energien E_{T_2} und $E_B + E_X$, welche in Tabelle II aufgeführt sind, innerhalb des experimentellen Fehlers miteinander übereinstimmen. Wir können somit den Aktivierungsprozeß, welcher bei höheren Temperaturen dominiert, durch die Dissoziation eines freien Elektrons und eines freien Lochs (Modell b) in Kap. IV. 2.) beschreiben. Alle anderen im Prinzip noch möglichen Prozesse liefern völlig abweichende Energien

und können nicht in Übereinstimmung mit dem Experiment gebracht werden.

1.2. Der Band-Akzeptorübergang und das Exziton am ionisierten Akzeptor

Der Band-Akzeptorübergang des neutralen Sn-Akzeptors wurde von Schairer⁷⁾ bei 1,35 eV gefunden. Wir untersuchten diesen Übergang im Magnetfeld. Es ergab sich keine meßbare Verschiebung. Wegen der großen Bindungsenergie des Loches sollte eine solche im wesentlichen von der Verschiebung des nullten Landau-niveaus um $1/2 \hbar \omega_c$ im Magnetfeld herrühren. Eine Abschätzung der zu erwartenden Verschiebung und ein Vergleich mit der Halbwertsbreite der Nullphononenlinie ergibt, daß bei den zur Verfügung stehenden Feldern die Verschiebung noch nicht meßbar sein sollte. Dies stimmt auch mit Beobachtungen überein, die Blätte und Willmann⁵⁶⁾ an Cu und Ag dotiertem GaAs bei Ultrarotmessungen im Magnetfeld machten. Abbildung 15 zeigt das Lumineszenzspektrum des Sn-Akzeptors mit und ohne Magnetfeld.

Dabei fällt eine Anomalie auf. Der erste TA(X)-Satellit liegt nicht an der theoretisch vorhersagbaren Stelle, sondern ist um mehr als 1 meV davon verschoben (gestrichelte Linie in Bild 15). Exakt an dieser Stelle wird jedoch auch die Lumineszenz des (A^-, X) -Zentrums vorhergesagt (s. Tabelle III). Während das Spektrum mit und ohne Feld ansonsten völlig deckungsgleich ist, scheint sich außerdem dieses Maximum im Magnetfeld etwas ins Blaue zu verschieben und an Intensität

zu gewinnen. Die quadratische diamagnetische Verschiebung, welche durch das nur schwach an den Akzeptor gebundene Elektron hervorgerufen wird, sollte auch prägnanter sein als die Verschiebung des Akzeptors.

Die Nichtübereinstimmung des Satelliten mit der Lage des TA(X)-Phonons, die Übereinstimmung mit der vorhergesagten Lage der (Sn^-, X) -Rekombination und die ausschließliche Verschiebung dieses Teils des Spektrums im Feld, weisen darauf hin, daß sich an dieser Stelle der Lumineszenz des Band-Akzeptorübergangs noch die Lumineszenz des an den ionisierten Akzeptor gebundenen Exzitons überlagert und die erwähnten schwachen aber reproduzierbaren Effekte hervorruft.

2. Undotiertes GaAs

2.1. Bandkantennahe Emission

Die bandkantennahe Emission von hochreinem GaAs wurde schon von einer Vielzahl von Autoren untersucht. Auf einige der wichtigsten Arbeiten wird im folgenden noch eingegangen. Die Ergebnisse sowohl quantitativer wie qualitativer Art waren jedoch meist verschieden. Mann kann dies dann verstehen, wenn man berücksichtigt, daß das Spektrum auch reiner Proben mit hohen Beweglichkeiten noch von sehr komplexer Natur ist. Welche strahlenden Rekombinationsvorgänge dominieren, hängt jedoch nicht nur von der Dotierung bzw. den vorhandenen Restverunreinigungen ab, sondern auch sehr stark von der Anregungsintensität der bei der Photolumineszenz verwandten

Lichtquelle. Bild 16 zeigt ein drastisches Beispiel dafür. Die Anregungsintensitäten des oberen und des unteren Spektrums unterscheiden sich um den Faktor 10^3 . Dabei bedeutet 1 Skalenteil Anregung einen Photonenfluß von etwa $0,6 \cdot 10^{15}$ Photonen/sec. Dieser wurde auf einen Fleck des Durchmessers $d = 0,6$ mm fokussiert, so daß wir eine Photonenflußdichte von $2,2 \cdot 10^{17}$ Photonen/($\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$) erhielten. Während das freie Exziton mit zunehmender Anregungsintensität eine starke Blauverschiebung erfährt, zeigt der übrige Teil des Spektrums eine starke Rotverschiebung. Das heißt, die Lumineszenz wird bei geringeren Intensitäten von der Rekombination von (D^0, X) -Komplexen dominiert,¹¹⁾ welche bei etwas höherer Energie liegen. Bei größeren Anregungsintensitäten werden die von der Rekombination von (A^0, X) -Komplexen herrührenden Linien, welche etwas langwelliger liegen, immer mehr dominierend. Bild 17 zeigt nochmals drei verschiedene Proben, wobei an dieser Stelle nur die beiden oberen Spektren Beachtung finden sollen, welche bei gegenüber Abb. 16 nochmals verdoppelter Anregungsintensität aufgenommen wurden. A, B, C bezeichnen hier (A^0, X) -Rekombinationslinien. Die Rotverschiebung kann u. a. damit erklärt werden, daß die (A^0, X) -Lumineszenz mit zunehmender Intensität überlinear ansteigen sollte,⁷⁾ da der neutrale Akzeptor ein Nichtgleichgewichtszentrum ist, während bei der (D^0, X) -Lumineszenz nur ein höchstens linearer Anstieg erwartet wird. Außerdem kann auch die stärkere Lokalisierung der Wellenfunktionen am Akzeptor eine Rolle spielen, welche für einen geringeren Überlapp und geringere Abschirmeffekte durch freie Ladungsträger auch bei

stärkerer Anregung sorgt. Eine entsprechende Rotverschiebung wurde auch von Heim²⁾ und Göbel et al.³⁾ an InP beobachtet.

2.1.1. Freies Exziton

Die Emissionsbande des freien Exzitons in GaAs wurde von Gilleo et al.⁹⁾ und Bogardus und Bebb¹⁾ mit Hilfe von Photolumineszenzmessungen identifiziert. Die daraus gewonnenen Angaben über die Ionisationsenergie des freien Exzitons schwanken zwischen 3,4 und 4,7 meV^{5,6)} und sind sämtliche kleiner als die mit Hilfe der effektiven Massetheorie gewonnenen.^{5,6)} Die schwankenden Angaben sind sicherlich darauf zurückzuführen, daß das freie Exziton nur bei hochreinem Material sauber von benachbarten gebundenen Exzitonen zu unterscheiden ist, und daß seine Linienlage stark von der Anregungsintensität abhängt.

Abb. 16 demonstrierte dies bereits bei zwei verschiedenen Anregungsintensitäten. Das freie Exziton liegt dort bei etwa 8180 Å. Bei einigen Proben, bei denen erst ab etwa 8183,5 Å ein erstes gebundenes Exziton auftrat, wurde die Abhängigkeit der Linienlage von der Anregungsintensität über beinahe 5 Zehnerpotenzen verfolgt. Bei geringen Anregungsintensitäten sättigt sich die Linienlage bei etwa 8180,4 Å. Diese Sättigung konnte bei kleinsten Intensitäten noch über etwa 1,5 Zehnerpotenzen verfolgt werden. Bild 18 zeigt das Ergebnis. Dabei ist auf der Ordinate die Bindungsenergie des freien Exzitons aufgetragen, welche unter der Annahme eines Band-

abstands $E_g = 1,5202$ ⁹⁾ errechnet wurde. Wir finden somit einen Wert von

$$E_X = 4,95 \pm 0,05 \text{ meV.}$$

Dieser Wert ist größer als alle anderen bisher publizierten Werte. Er stimmt ausgezeichnet mit einem Wert von $E_X = 4,9$ meV überein, den Schairer ⁷⁾ aus Photoleitungsmessungen erhielt.

Wenn wir den auf diese Weise gewonnenen Wert für E_X mit den theoretischen Werten von Kapitel IV. 3.1. vergleichen, so sehen wir, daß er keinesfalls übereinstimmt mit (19)

$E_{X_2} = 3,05$ meV. Dies spricht sehr gegen die bei der Berechnung angewandte gleichgewichtige Mittelung der beiden Valenzbänder. Hervorragende Übereinstimmung ist jedoch mit dem Wert $E_{X_3} = 4,92$ meV gegeben, der unter der Annahme errechnet wurde, daß die beiden Valenzbänder entsprechend ihrer Zustandsdichte gewichtet werden. Wir glauben, somit außer einem besseren Wert für die Bindungsenergie des freien Exzitons auch einen Anhaltspunkt gefunden zu haben, wie das leichte Valenzband bei derartigen Rechnungen zu berücksichtigen ist.

Die von uns mit steigenden Anregungsintensitäten beobachtete Blauverschiebung wurde von Albers ⁴⁾ vorhergesagt. Er berechnete den Abschirmeffekt, den freie Ladungsträger auf das freie Exziton verursachen, indem er numerisch die effektive Massegleichung für ein Yukawapotential löste. Die von ihm berechnete Abhängigkeit von E_X von der freien Ladungsträgerkonzentration wird genau durch unsere in Bild 18 gezeigten experimentellen Ergebnisse wiedergegeben.

Im Magnetfeld verschiebt sich die Lage des Maximums des freien Exzitons quadratisch mit dem Feld zu höheren Energien.

Dies zeigt Abb. 19. Nach Gleichung (22) läßt sich daraus der Erwartungswert $\langle x^2 + y^2 \rangle$ für den Bohrradius senkrecht zum Feld H berechnen. Unter der Annahme einer kugelsymmetrischen Bahn läßt sich dieser Wert mit dem direkt aus der effektiven Massetheorie gewonnenen vergleichen. In beide Rechnungen geht als einziger Parameter die reduzierte effektive Masse ein. Sie läßt sich somit daraus berechnen. Man erhält

$$\bar{\mu}^3 = \frac{\hbar^4 \epsilon_0^2}{e^2 \cdot 8c^2} \cdot \frac{1}{\frac{\Delta \hbar \omega}{H^2}} \quad (51)$$

Es ergibt sich ein Wert von $\bar{\mu} \approx 0.047 m_0$, welcher wiederum am besten in Übereinstimmung steht mit μ_3 , dem Wert, der mit Hilfe der Zustandsdichte der Valenzbänder ermittelt wurde.

2.1.2. Exziton am neutralen effektiven Masseakzeptor

a. Zeemaneffekt und Selbstabsorption

Rossi et al.¹¹⁾ gelang es vor kurzem, einen Teil der stark umstrittenen bandkantennahen Emission aufzuklären. Den von ihm auf (D^0, X) Rekombinationen zurückgeführten Lumineszenzlinien ist bei etwa 8195 Å zum Roten hin ein Dublett (in manchen Fällen ein Triplett) vorgelagert, welches zwar nicht von ihm, dafür aber umso häufiger von anderen Autoren^{1,7,8,9,10} beobachtet wurde. Abbildung 17 und 20 zeigen diese Linien einmal bei starker (Abb. 17) und einmal bei schwacher (Abb. 20) Anregung. Auf Grund der geringen Halbwertsbreite der Linien (0,1 meV) und des Dublettcharakters liegt es nahe, sie auf die Rekombination eines Exzitons zurückzuführen, welches

an einen ionisierten Donator oder an einen neutralen Akzeptor gebunden ist. Mit beiden Annahmen läßt sich die Linienlage gut erklären. Der Dublettcharakter spricht dabei etwas für einen (D^+, X) -Komplex, während andere Autoren sein Auftreten in p-leitendem Material als Indiz für einen (A^0, X) -Komplex werten. Das Auftreten von "two-hole-transitions"⁵³⁾ spricht dabei für letztere Interpretation.

Wir untersuchten die Abhängigkeit der Lumineszenzintensität von der Anregungsintensität. Dabei ergab sich ein überlinearer Anstieg mit einem Exponenten $\alpha \approx 1,33$. Ein ebenfalls überlinearer Anstieg wurde beim (Sn^0, X) -Zentrum gefunden.^{43,50)}

Abbildung 21 zeigt die Selbstabsorption der Lumineszenz des Dubletts. Wäre das bindende Zentrum ein ionisierter Donator, so sollte die niederenergetische Komponente in Selbstabsorption wesentlich weniger geschwächt werden als die hochenergetische. Sie entspräche nämlich dem verbotenen $J = 2 \rightarrow 0$ Übergang und sollte im Gegensatz zur hochenergetischen Komponente, welche dem $J = 1 \rightarrow 0$ Übergang entspricht, nicht reabsorbiert werden (s. Kapitel IV. 4.2.). Beide Komponenten werden jedoch völlig gleich und nur geringfügig reabsorbiert. In einem Magnetfeld spaltet das Dublett in eine Vielzahl von Komponenten auf. Parallel zum Magnetfeld polarisiert sind zumindest sechs verschiedene Komponenten. Abbildung 22 zeigt die Doppellinie bei verschiedenen Magnetfeldstärken. Dabei ist $\vec{E} \parallel \vec{H}$ polarisiert. Wegen des geringen zur Verfügung stehenden Magnetfeldes konnten nicht alle Komponenten voneinander getrennt werden. Falls das bindende Zen-

trum ein ionisierter Donator wäre, sollte er jedoch für $\vec{E} \parallel \vec{H}$ keinerlei Aufspaltung zeigen. Nur unter der Annahme eines neutralen Akzeptors als bindendem Zentrum läßt sich die Art der Aufspaltung erklären.

Alle drei Tatsachen weisen darauf hin, daß es sich bei der beobachteten Doppellinie bei $1895 \text{ \AA}$ um die strahlende Rekombination eines Exzitons handelt, welches an einen neutralen Akzeptor gebunden ist. Sie erklären auch das Auftreten von "two-hole-transitions", Das Auftreten eines Dubletts anstatt eines Triplets kann auf eine Aufspaltung infolge j-j-Kopplung der Löcher zurückgeführt werden. Wegen des geringen effektiven Masseverhältnisses $\frac{m_e}{m_h}$ sollte man annehmen, daß die auf das Elektron zurückzuführende Aufspaltung klein ist, gegenüber der $J = 0,2$ Aufspaltung und nicht mehr aufgelöst werden kann.¹⁰⁾

Bild 23 zeigt die quadratische diamagnetische Verschiebung des Komplexes. Wir können ähnlich wie beim Sn^0 -Exziton wiederum den Versuch machen, aus der Verschiebung von $6,5 \text{ \mu eV/(kg)}^2$ den Radius der Bahn des leicht gebundenen Loches abzuschätzen. Er ergibt sich zu $r_0 \approx 260 \text{ \AA}$.

Dabei wurden dieselben Annahmen wie im Falle des Sn-Akzeptors gemacht. Wir sehen, daß der Radius nur wenig größer ist, obgleich das bindende Zentrum wesentlich flacher sein sollte. Dies spricht dafür, daß hier das leicht gebundene Loch in etwa auch eine ähnliche, nur etwas kleinere Bindungsenergie als das leicht gebundene Loch des (Sn^0, X) Komplexes

hat. Diese Abschätzung wird durch das Ergebnis der nachfolgenden Dissoziationsuntersuchungen bestätigt (siehe Spalte 3 in Tabelle III). Nun taucht noch die Frage auf, welches Zentrum das Exziton bindet. Da in einem Teil unserer Proben nur der von Rossi et al.¹²⁾ bei 27 meV identifizierte Akzeptor zu finden war und es sich auf Grund der geringen Bindungsenergie des Exzitons an das Zentrum um keinen viel tieferen Akzeptor handeln kann, nehmen wir an, daß dieser Akzeptor das bindende Zentrum für den (A^O, X) -Komplex ist. Bei jedem Auftreten der Doppellinie war auch dieser Akzeptor zu finden. Wenn wir daraus nach (24) die Bindungsenergie des Exzitons abschätzen, erhalten wir einen Wert von ≈ 2 meV, der in annehmbarer Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert von 2,9 meV steht (s. Tabelle II).

Die chemische Natur des Akzeptors läßt sich ohne weitere Untersuchungen nicht identifizieren. Die Lage unserer Doppellinie stimmt wohl mit der einer im Si-dotiertem Material beobachteten¹⁾ überein. Sie weicht jedoch auch von der Lage eines in Zn-dotiertem Material gefundenen Dubletts⁸⁾ nur um 0,3 meV ab. Wir lassen deshalb diese Frage offen.

b. Dissoziationsmechanismen

Genau wie im Falle des an den Sn-Akzeptor gebundenen Exzitons wurde auch bei den hier diskutierten Linien die Temperaturabhängigkeit der integrierten Emission untersucht. Die Abbildungen 24 und 25 geben das Ergebnis dieser Untersuchungen

an den in Bild 17 gezeigten Linien B und C wieder. Wir sehen, daß der qualitative Verlauf derselbe wie in Abb. 14 ist. Entsprechend treffen die in Kapitel V. 1.1.4. gemachten einleitenden Bemerkungen auch hier zu. Die Meßergebnisse werden in Tabelle II wiedergegeben. Im Falle eines effektiven Masse-Akzeptors als bindendem Zentrum, ist es jedoch nicht ganz so einfach zu analysieren, welcher Prozeß für die ab etwa 6 K eintretende erste Intensitätsverminderung verantwortlich ist. Die gemessene Aktivierungsenergie fällt hier auch mit der Bindungsenergie E_B des Exzitons an den Akzeptor zusammen (s. Tabelle II). Die Aktivierung könnte also auch prinzipiell in der Form der Abdissoziation eines freien Exzitons vonstaten gehen - anstatt in der eines freien Loches. Eine definitive Entscheidung kann nicht getroffen werden. Dennoch bevorzugen wir auch hier - wie im Falle von $(\text{Sn}^{\text{O}}, \text{X})$ - das Modell c) von Kapitel IV. 2. - Freisetzung eines Loches. Falls das Loch nämlich eine wesentlich geringere Bindungsenergie als 3,1 meV hätte, sollten wir bereits bei tieferen Temperaturen den Beginn eines Intensitätsabfalls mit genau jener Aktivierungsenergie finden. Dies stimmt nicht mit unseren Experimenten überein. Andererseits kann E_{h_2} nicht viel größer als E_B sein, da das 2. Loch nicht stärker an den Akzeptor gebunden sein kann als das Elektron. Dies zeigt ein Vergleich mit dem H_2^+ -Modell. Ein unabhängiges Argument für die Wahl von Modell c) ergibt sich aus der Tatsache, daß wir auf dieser Basis die spektrale Lage der Lumineszenzlinie eines Exzitons, welches an den ionisierten Masseakzeptor

gebunden ist, vorhersagen können (siehe Tabelle III). Ein solches Exziton wird in der vorhergesagten Lage in der Tat gefunden. Wir werden im nächsten Abschnitt näher darauf eingehen. Zusammenfassend können wir feststellen, daß bei einem Anstieg der Temperatur die Lumineszenzintensität durch das Freiwerden von Löchern aus dem gebundenen Exzitonenkomplex vermindert wird. Die Bindungsenergie E_{h_2} des zweiten Loches steigt nicht proportional mit der Bindungsenergie E_B des Exzitons. Dies stimmt mit den Ergebnissen überein, welche aus der diamagnetischen Verschiebung gewonnen werden. Dagegen steigt die relative Bindungsenergie $E_e/(E_B + E_X)$ des Elektrons an den Akzeptor mit der Ionisationsenergie E_A des Akzeptors. Diese Ergebnisse sind in Tabelle III festgehalten.

Genau wie im Falle des $(\text{Sn}^{\text{O}}, \text{X})$ -Komplexes beginnt auch hier ab etwa 8 K - 9 K ein anderer Dissoziationsprozeß zu dominieren. Dieser Prozeß kann ebenfalls wie bei $(\text{Sn}^{\text{O}}, \text{X})$ nur durch die Abdissoziation eines freien Elektrons und eines freien Lochs erklärt werden.

2.2. Exziton am ionisierten effektiven Masseakzeptor

Auf Grund der Dissoziationsmessungen ergibt sich für die Linienlage eines an den ionisierten effektiven Masseakzeptor (27 meV) gebundenen Exzitons eine Photonenenergie von $\hbar\omega = 1,4885$ eV. In der Tat wird in den Proben, welche das $\text{A}^{\text{O}}, \text{X})$ -Exziton zeigen, bei 1,4875 eV eine Linie mit einer Halbwertsbreite von 0,5 meV bei 1,6 K gefunden. Abbildung 26 zeigt das Spektrum zwischen 1,493 eV und 1,480 eV mit dieser

Linie bei verschiedenen Anregungsintensitäten. Ihre Lage ist sehr geringfügig intensitätsabhängig. Die Linie weist eine starke Asymmetrie auf. Dies zeigt Abbildung 27 im unteren Teil des Bildes. Obgleich die Halbwertsbreite größer als kT ist, ist die Linie immer noch wesentlich schmaler als die benachbarten Paarbanden und Band-Akzeptorübergänge. Sowohl die Breite der Linie, die größer ist als man sie für eine einfache gebundene Exzitonenlinie erwarten würde, wie auch die Asymmetrie und die Lage führen zu dem Schluß, daß es sich hierbei um die Lumineszenz des (A^-,X) -Komplexes handelt. In diesem Falle würde die Linie aus einem nicht aufgelösten Dublett bestehen, welches dem Übergang $J = 2,1 \rightarrow J = 0$ (siehe Kapitel IV. 4.2.) zugeschrieben wird. Der verbotene Übergang $J = 2 \rightarrow 0$ sollte langwelliger liegen als $J = 1 \rightarrow 0$. Im Magnetfeld sollte seine Oszillatorenstärke relativ zum $J = 1 \rightarrow 0$ Übergang zunehmen. Genau dies beobachten wir in Abbildung 27 oben. Aus der langwelligen Flanke wächst eine Linie heraus. Bild 28 zeigt, daß die Halbwertsbreite der Linie linear mit dem Feld anwächst. Dies spricht für den in einem solchen Falle zu erwartenden linearen Zeemaneffekt. Bei kleinen Magnetfeldern verschiebt sich das Maximum ebenfalls wie erwartet quadratisch mit dem Feld. Aus all diesem kann geschlossen werden, daß es sich bei der Linie bei 1,4875 eV um die Lumineszenz eines (A^-,X) -Komplexes handelt, wobei das bindende Zentrum dasselbe ist wie das, des im vorigen Kapitel behandelten (A^0,X) -Komplexes. Die tatsächliche Linienlage stimmt dabei hervorragend - bis auf 1 meV - mit der auf Grund der Dissoziationsmessungen vorhergesagten überein.

Literaturverzeichnis

1. E. H. Bogardus and H. B. Bebb; Phys. Rev. 176, 993 (1968)
2. U. Heim; Dissertation, Frankfurt 1969
U. Heim et al. J. of Lum. 1,2, 543 (1970)
3. E. Göbel, H. J. Queisser, M. H. Pilkuhn;
Sol. State Comm. 9, 429 (1971)
4. W. A. Albers; Phys. Rev. Lett. 23, 410 (1969)
5. A. Baldareschi and N. O. Lipari; Phys. Rev. Lett. 25,
373 (1970)
A. Baldareschi and N. O. Lipari; Phys. Rev. B3,
439 (1971)
6. W. Czaja; Phys. of Cond. Matter 12, 226 (1971)
7. W. Schairer; Dissertation, Frankfurt 1970
W. Schairer and E. Grobe; Sol. State Comm. 8, 2017 (1970)
8. D. E. Hill; Phys. Rev. B1, 1863 (1970)
9. M. A. Gilleo, P. T. Bailey, and D. E. Hill; Phys. Rev.
174, 898 (1968)
10. J. Shah, R. C. C. Leite, and R. E. Nahory; Phys. Rev.
184, 811 (1969)
11. J. A. Rossi et al.; Sol. State Comm. 8, 2021 (1970)
12. J. A. Rossi et al.; Phys. Rev. Lett. 25, 1614 (1970)
13. M. Sondergeld; Diplomarbeit, Frankfurt 1971
14. R. C. C. Leite, J. Shah, and A. E. Digiovanni;
J. Appl. Phys. 40, 3305 (1969)
15. M. D. Sturge; Phys. Rev. 127, 768 (1962)

16. J. Shah, R. C. C. Leite; Phys. Rev. Lett. 22, 1304 (1969)
17. W. Duncan and E. E. Schneider; Phys. Lett. 7, 23 (1963)
18. E. J. Rashba, G. E. Gurgenishvili; Sov. Phys. Sol. St. 4, 759 (1962)
19. J. R. Haynes, M. Lax, and W. F. Flood; Proc. Int. Conf. Semic. Prag, 423 (1961)
J. R. Haynes, G. Nilsson; Int. Conf. Semic. Paris (1965)
20. R. S. Knox in Solid State Physics, Supplement 5, herausgegeben von F. Seitz und D. Turnbull, New York 1963
21. R. J. Elliott und H. Haken in Polarons and Excitons, herausgegeben von C. G. Kuper und G. D. Whitfield, London 1962
22. P. Rohner in Festkörperprobleme X, herausgegeben von O. Madelung, Braunschweig 1970
23. M. Cardona in Physics of Semiconductors, Paris 1964
24. G. E. Stilman, C. M. Wolfe, and J. O. Dimmock; Sol. State Comm. 7, 921 (1969)
25. A. L. Mears, R. A. Stradling; J. of. Physics C4, L22 (1971)
26. J. O. Dimmock in Semiconductors and Semimetals 3, herausgegeben von R. K. Willardson und A. C. Beer, New York 1967

27. J. R. Haynes, Phys. Rev. Lett. 4, 361 (1960)
28. R. R. Sharma, S. Rodrigues; Phys. Rev. 159, 649 (1967)
29. G. Munschy; J. de Phys. 28, 307 (1967)
30. J. J. Hopfield in Proc. of the VII. Intern. Conf. on
the Physics of Semic., Seite 725, Paris 1964
31. A. A. Frost et al.; J. Chem. Phys. 41, 482 (1964)
32. M. Suffczynski, W. Gorzkowski; Phys. Lett. 24A, 453 (1967)
33. R. R. Sharma, S. Rodrigues; Phys. Rev. 153, 649 (1967)
34. W. Gorzkowski, M. Suffczynski; Phys. Lett. 29A, 550 (1969)
35. J. M. Levy-Leblond; Phys. Rev. 178, 1526 (1969)
36. D. G. Thomas, M. Gershenzon, and J. J. Hopfield;
Phys. Rev. 131, 2397 (1963)
37. P. J. Dean, R. A. Faulkner; Phys. Rev. 185, 1064 (1969)
38. B. Welber; Phys. Lett. 29A, 401 (1969)
39. J. L. Merz; Phys. Rev. 176, 961 (1968)
40. D. G. Thomas, J. J. Hopfield; Phys. Rev. 128,
2135 (1962)
41. P. J. Dean; Phys. Rev. 157, 655 (1967)
42. P. J. Dean; R. A. Faulkner, and S. Kimura; Sol. State
Comm. 8, 929 (1970)
P. J. Dean et al.; to be published in Phys. Rev. 1971
43. D. Bimberg, M. Sondergeld, W. Schairer, and T. O. Yep;
J. of Lum. 3, 175 (1970)
D. Bimberg, M. Sondergeld; Verhandlg. der DPG 9,
670 (1971)

44. J. M. Luttinger; Phys. Rev. 102, 1030 (1956)
45. Y. Yafet, D. G. Thomas; Phys. Rev. 131, 2405 (1963)
46. B. Bleaney; Proc. Phys. Soc. (London) 73A, 939 (1959)
47. J. L. Merz, R. A. Faulkner, P. J. Dean; Phys. Rev. 188, 1228 (1969)
48. G. F. Koster et al.; Properties of the thirty-two Point-Groups, M. I. T. Press, Cambridge (Mass.), 1963
49. L. I. Schiff; Quantum Mechanics, New York 1955, Seite 292
50. W. Schairer, T. O. Yep; Am. Phys. Soc. [II] 15, 279 (1970)
51. L. Roth, B. Lax, and M. Zwerdling; Phys. Rev. 114, 96 (1959)
52. R. Braunstein; J. Phys. Chem. Sol. 8, 280 (1959)
53. W. Schairer, T. O. Yep; Sol. State Comm. 9, 421 (1971)
54. F. E. Williams, H. J. Eyring; J. Chem. Phys. 15, 289 (1947)
55. M. B. Panish, H. C. Casey; J. Appl. Phys. 40, 163 (1969)
56. M. Blätte, F. Willmann, private Mitteilung

Probe	Dotierung	Zimmertemperatur				μ (cm ² /Vsec)	n (cm ⁻³)	μ (cm ² /Vsec)	Dicke $d(\mu)$
		n (cm ⁻³)	μ (cm ² /Vsec)	n (cm ⁻³)	77 K				
FE 225	Sn	$4,7 \times 10^{16}$	5043	--	--	--	--	--	15
L 40-B	Sn	$5,2 \times 10^{14}$	6990	$4,6 \times 10^{14}$		78100			23
K 104-C	Sn	$7,0 \times 10^{14}$	9430	$6,2 \times 10^{14}$		77590			38
VE 2	Sn	---	--	7×10^{14}		--			90
FE 208	ohne	$2,4 \times 10^{13}$	7750	$2,5 \times 10^{13}$		107 480			97
FE 271	ohne	8×10^{11}	6000	$1,8 \times 10^{12}$		169 700			27
FE 292	ohne	---	---	$1,8 \times 10^{13}$		148 000			30 - 35
FE 301	ohne	9×10^{12}	8740	$1,6 \times 10^{13}$		174 000			40 - 44
FE 304	ohne	---	---	2×10^{13}		102 000			---

Tabelle I: Daten von GaAs Kristallen

Probe	$h\nu^+$ (eV)	$E_g - h\nu^+$ (meV)	E_B (meV)	E_{T_1} (meV)	E_{T_2} (meV)
VE 2	1,5073	12,9	8,0	$3,7 \pm 0,5$	$13,5 \pm 1,5$
FE 292	1,5124	7,8	2,9	$3,1 \pm 0,5$	$9,2 \pm 1,5$
FE 2084	1,5124	7,8	2,9	$3,1 \pm 0,5$	$8,8 \pm 1,5$

Tabelle II: Lumineszenzenergie $h\nu^+$, berechnete Bindungsenergie E_B des Exzitons an den neutralen Akzeptor und Aktivierungsenergien E_{T_1} und E_{T_2} aus der Anpassung der Messungen an Formel (10)

Probe	$E_A = E_{h_1}$ (meV)	E_{h_2} (meV)	E_e (meV)	$h\nu_1(A^-, X)$ (eV)	$E_e/(E_B + E_X)$
VE 2	$171 \pm 0,5$ ⁷⁾	$3,7 \pm 0,5$	$9,2 \pm 0,8$ meV	$1,3400 \pm 0,0013$	72%
FE 2084 und FE 292	$27 \pm 0,5$ ¹²⁾	$3,1 \pm 0,5$	$4,7 \pm 0,8$ meV	$1,4885 \pm 0,0013$	60%

Tabelle III: Bindungsenergien der Löcher $E_{h_{1,2}}$ und des Elektrons im (A^O, X) -Komplex, vorhergesagte spektrale Lage $h\nu_1$ der Rekombination des (A^-, X) -Komplexes und relative Bindungsenergie $E_e/(E_B + E_X)$ des Elektrons

Verzeichnis der Abbildungen

- Abb. 1: Blockdiagramm der Meßanordnung. K = Immersionskryostat mit Probe, PS = konischer Polschuh, HgM = reduziertes Hg-Manometer, WKP = Wälzkolben-Pumpe, VP = Vorvakuum-pumpe, IF = Interferenzfilter, GF = Graufilter, Ch = Lichtmühle, FL = Linse zur Fokussierung des Laserstrahls, S = Ablenkspiegel, L = Konvexlinse, KF = Infrarotkantenfilter
- Abb. 2: Optische Meßanordnung zur Untersuchung der Selbst-absorption bei "Front"- (a) und "Back"-Anregung (b). I_f und I_b bedeuten die entsprechenden Lumineszenz-intensitäten. Im unteren Teil des Bildes ist der Kristall im Querschnitt zu sehen. d = Dicke der Epitaxieschicht, R = inneres Reflexionsvermögen, und α = Absorptionskoeffizient.
- Abb. 3: Bei der Rekombination der verschiedenen gebundenen Exzitonen freiwerdende Energien.
- Abb. 4: Termschema und Dipolübergänge eines Exzitons, welches an ein ionisiertes Zentrum gebunden ist. Bereits ohne Magnetfeld erlaubte Übergänge sind durchgezogen, im Magnetfeld erlaubte Übergänge -f- sind stark gestrichelt gezeichnet. Doppelt verbotene Übergänge -ff- sind schwach gestrichelt.
- Abb. 5: Exziton am neutralen Donator. Termschema und Übergänge. Bezeichnungen wie in Bild 4.

- Abb. 6: Exziton am neutralen Akzeptor. Termschema und Übergänge. Verbotene Übergänge sind hier nicht eingezeichnet. Kristallfeldaufspaltung ist nicht berücksichtigt.
- Abb. 7: Aufspaltung des $J = 1/2 \rightarrow J = 3/2$ Übergangs im Magnetfeld. A,B,C,D,E sind die Emissionslinien von Abb. 10.
- Abb. 8: Bandkantennahe Lumineszenz der Probe VE 2. Die Sn^{O} -Exzitonenlinie liegt bei $1,5073_5$.
- Abb. 9: $(\text{Sn}^{\text{O}},\text{X})$ -Rekombinationslinie mit und ohne Magnetfeld.
- Abb. 10: Polarisationsabhängigkeit der Aufspaltung der $(\text{Sn}^{\text{O}},\text{X})$ -Rekombinationslinie bei einem Feld von 33,8 kG.
- Abb. 11: Feldabhängigkeit der linearen Aufspaltung der einzelnen Zeemankomponenten.
- Abb. 12: Lage der einzelnen Zeemankomponenten der $(\text{Sn}^{\text{O}},\text{X})$ -Rekombinationslinie in Abhängigkeit vom Feld. Dabei sind sowohl eine Aufspaltung wie eine Verschiebung zu beobachten.
- Abb. 13: Quadratische diamagnetische Verschiebung der Zeemanlinien des Sn^{O} -Exzitons gegenüber der Nullfeldenergie.
- Abb. 14: Temperaturabhängigkeit der $(\text{Sn}^{\text{O}},\text{X})$ -Lumineszenz in einer halblogarithmischen Auftragung. Die offenen Kreise sind experimentelle Punkte. Die gestrichelten

und durchgezogenen Kurven sind theoretische Anpassungen mit einer bzw. zwei Aktivierungsenergien.

Abb. 15: Lumineszenzspektrum des Band-Sn-Akzeptorübergangs. Die gestrichelte Linie gibt die erwartete Lage des ersten TA(X) Phononensatelliten wieder.

Abb. 16: Bandkantennahes Spektrum in undotiertem Material bei zwei verschiedenen Anregungsintensitäten. 1 Skalenteil entspricht einer Photonenflußdichte von etwa $2 \cdot 10^{17}$ Photonen/(cm² · sec).

Abb. 17: Bandkantennahes Spektrum bei starker Anregung (600 Skt.). Die beiden oberen Kurven sind von undotiertem Material, die untere Kurve zeigt Sn-dotiertes Material. A,B,C sind (A⁰,X)-Komplexe.

Abb. 18: Abhängigkeit der Bindungsenergie des freien Exzitons von der Anregungsintensität.

Abb. 19: Diamagnetische Verschiebung des freien Exzitons.

Abb. 20: Bandkantennahe Emission bei schwacher Anregung.

Abb. 21: Doppellinie bei 8195 Å in normaler und in selbstabsorbierter Lumineszenz.

Abb. 22: Doppellinie bei 8195 Å in Abhängigkeit vom Magnetfeld. Alle Linien sind parallel zum Feld polarisiert.

Abb. 23: Quadratische diamagnetische Verschiebung des an den effektiven Massenakzeptor gebundenen Exzitons.

Abb. 24: Temperaturabhängigkeit der integrierten Emission der in Bild 17 mit B bezeichneten Triplets in einer halblogarithmischen Auftragung. Die offenen Kreise sind experimentelle Punkte. Die gestrichelten und durchgezogenen Kurven sind theoretische Anpassungen mit einer bzw. ak

Abb. 25: Temperaturabhängigkeit der integrierten Emission des in Bild 17 mit C bezeichneten Dubletts (Rekombination von (A^0, X)). Erklärung siehe Abb. 24.

Abb. 26: Lumineszenzspektrum zwischen 1,493 eV und 1,480 eV mit der (A^-, X) -Rekombination.

Abb. 27: (A^-, X) Linie bei 1,4875 eV ohne Magnetfeld und bei 28 kG.

Abb. 28: Abhängigkeit der Halbwertsbreite der (A^-, X) -Lumineszenz vom Magnetfeld.

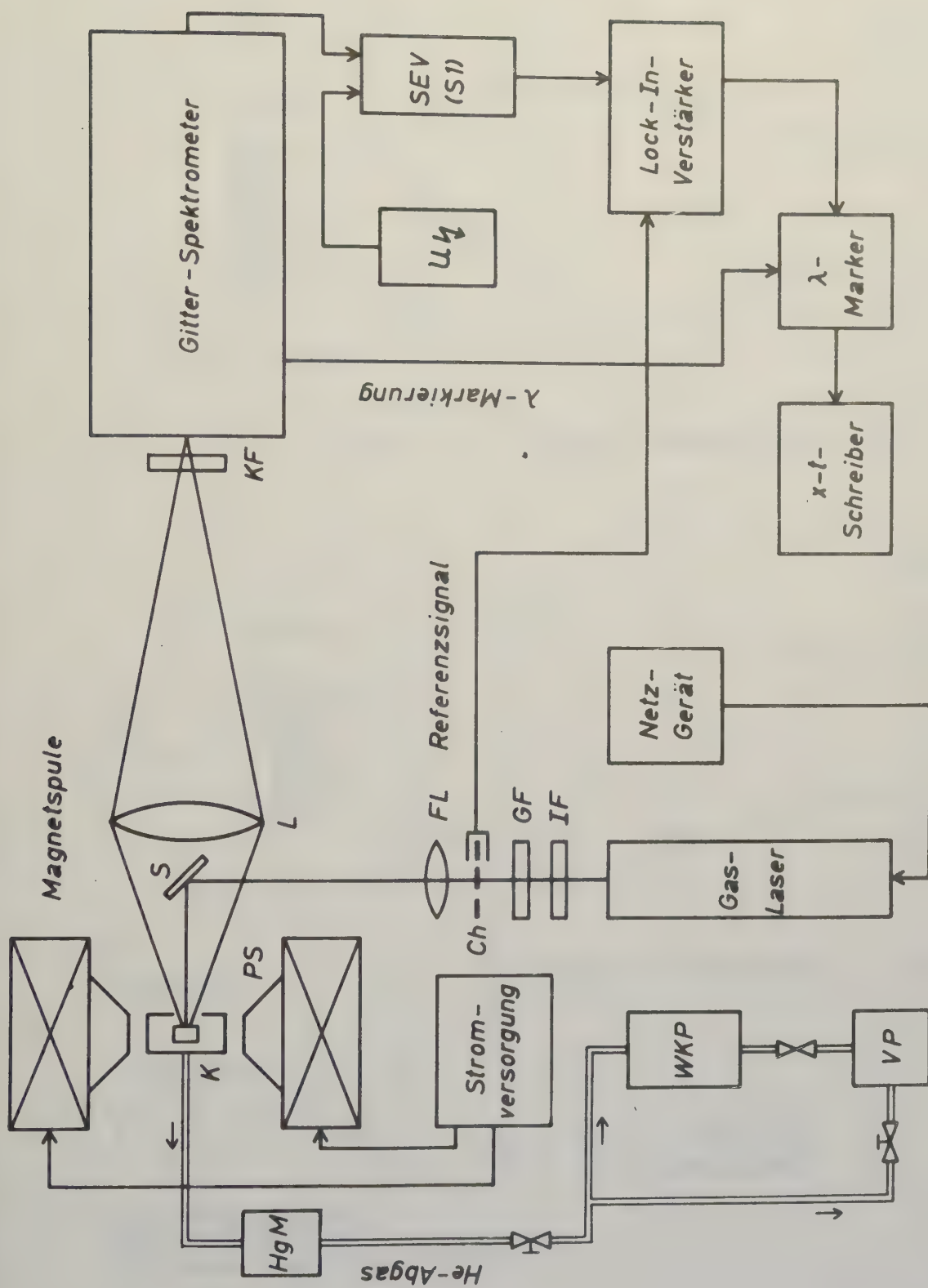


Abb. 1

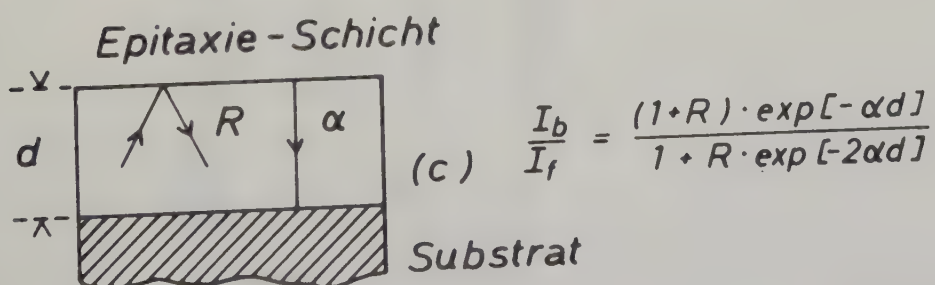
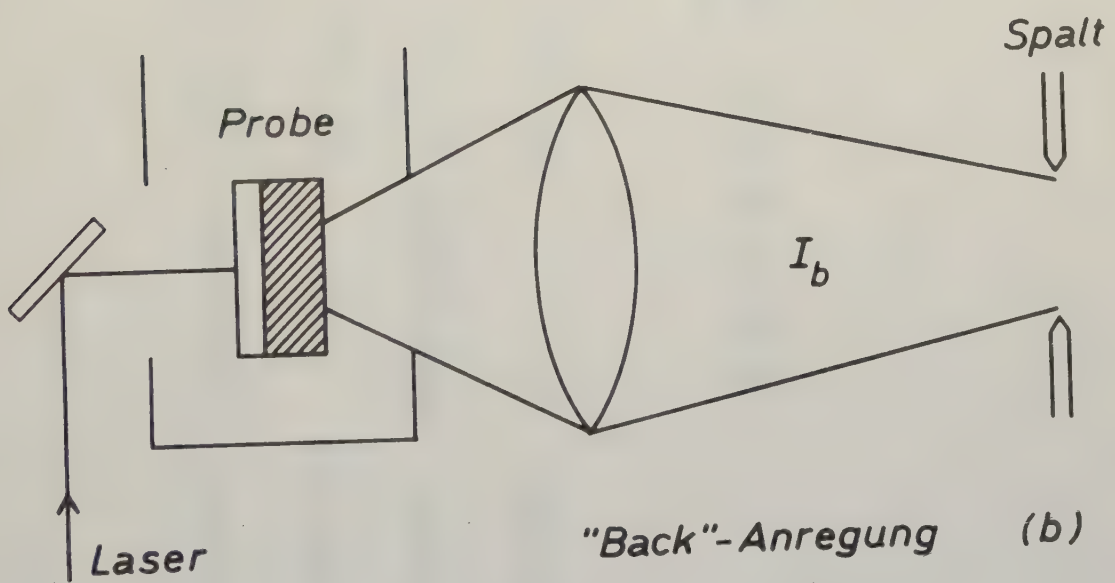
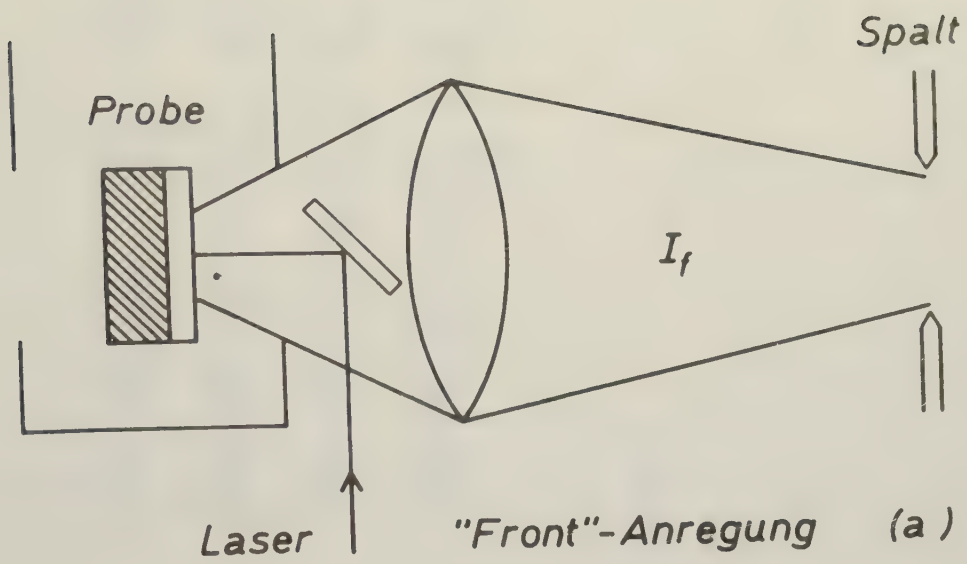


Abb. 2

Exciton am neutralen Donator	(D^0, X)	$\hbar\omega(D^0, X) = E_G - E_X - aE_D$
" " ionisierten	" (D^+, X)	$\hbar\omega(D^+, X) = E_G - E_D - bE_D$
" " neutralen Akzeptor	(A^0, X)	$\hbar\omega(A^0, X) = E_G - E_X - cE_A$
" " ionisierten	" (A^-, X)	$\hbar\omega(A^-, X) = E_G - E_A - dE_A$

$$a, b, c, d = f\left(\frac{m_e^*}{m_h^*}\right) < 1$$

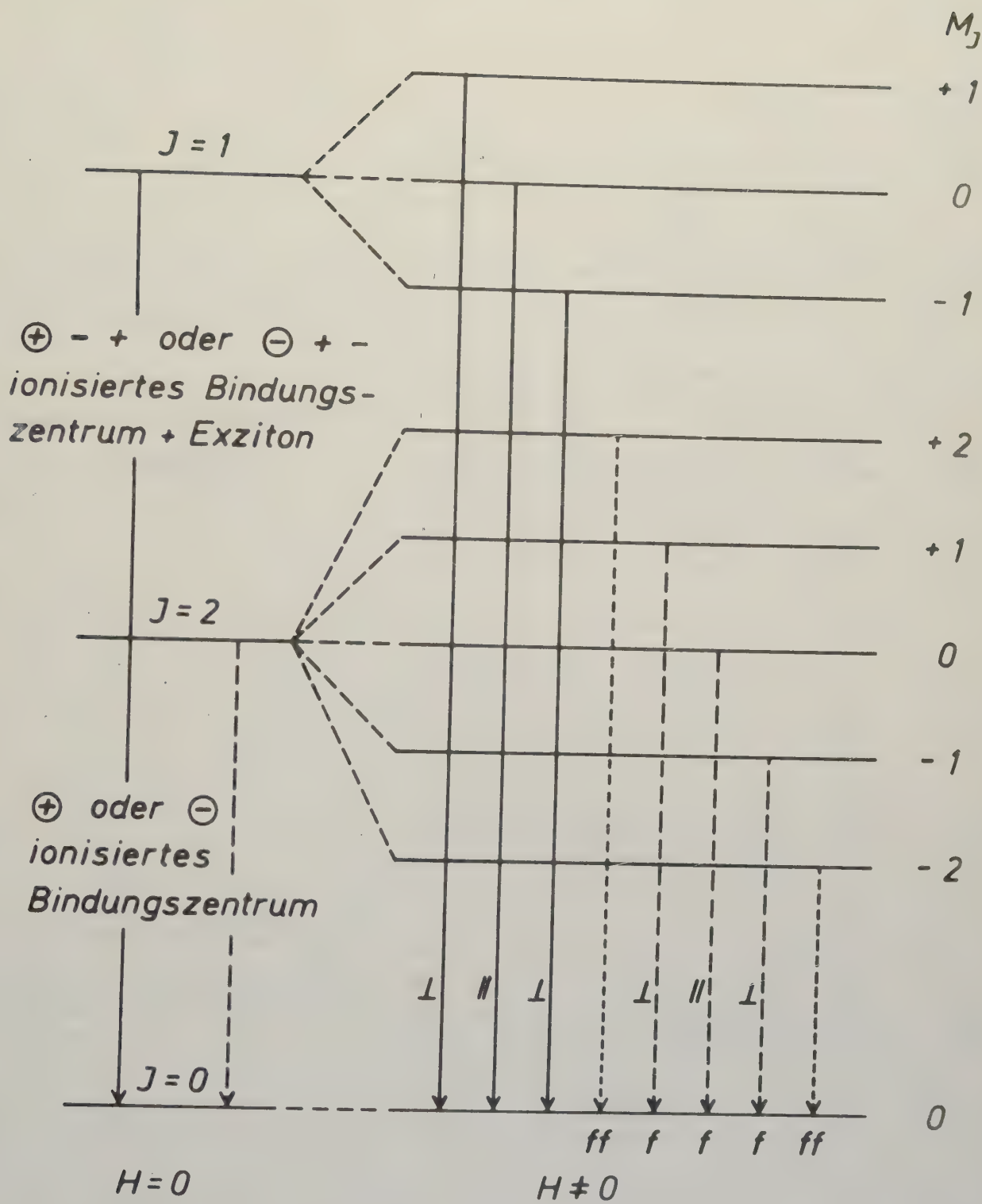


Abb. 4

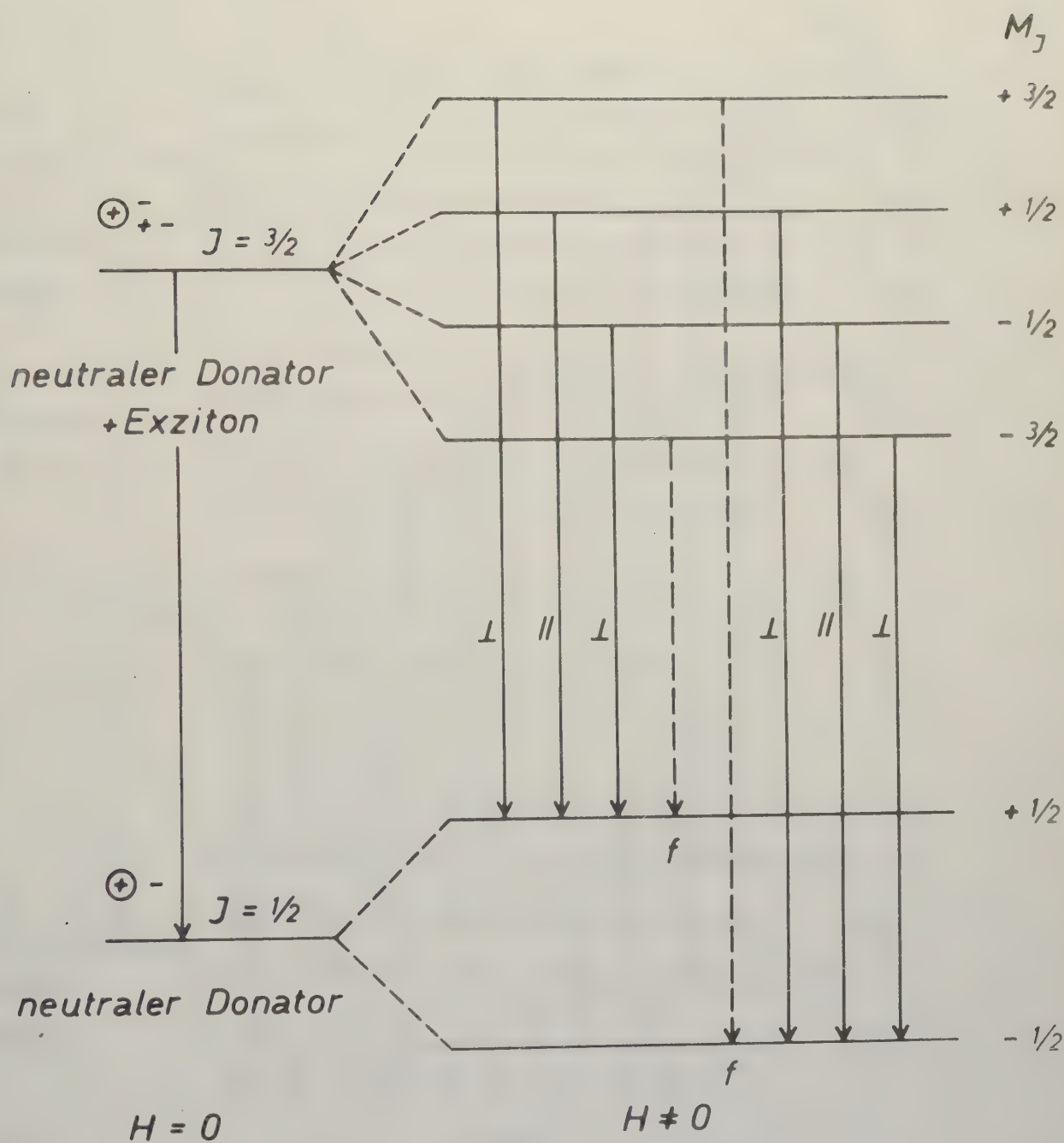


Abb. 5

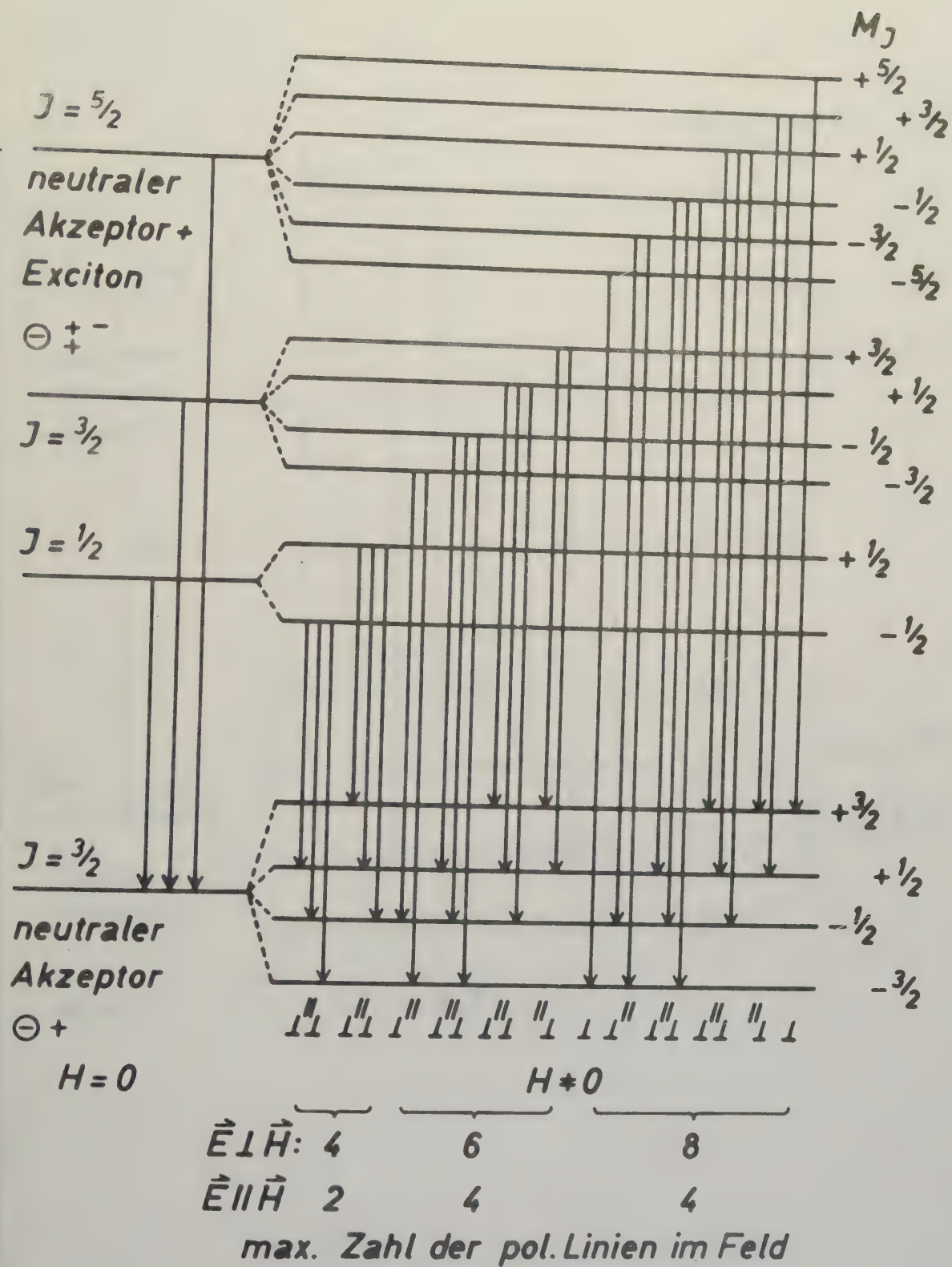


Abb. 6

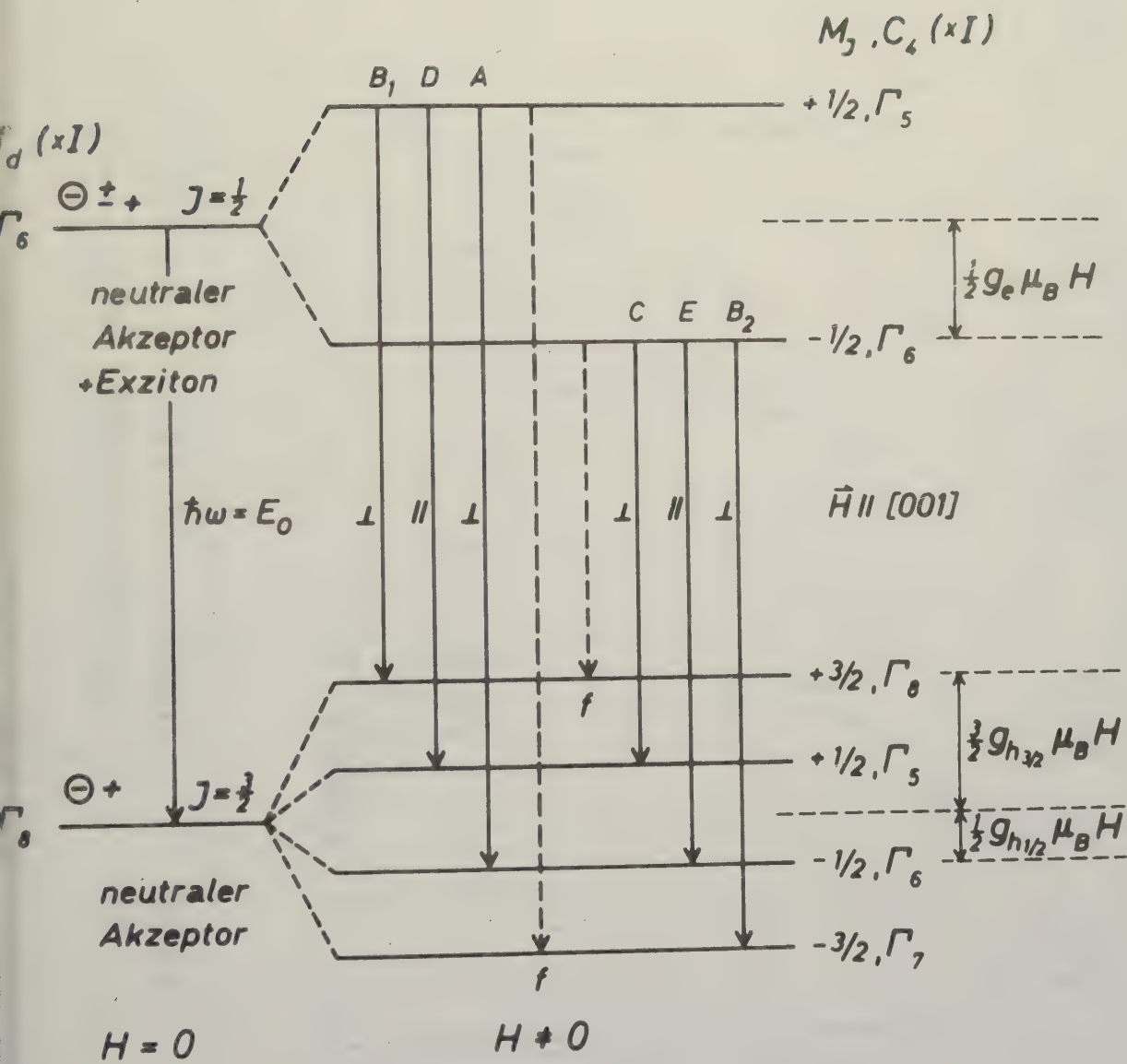


Abb. 7

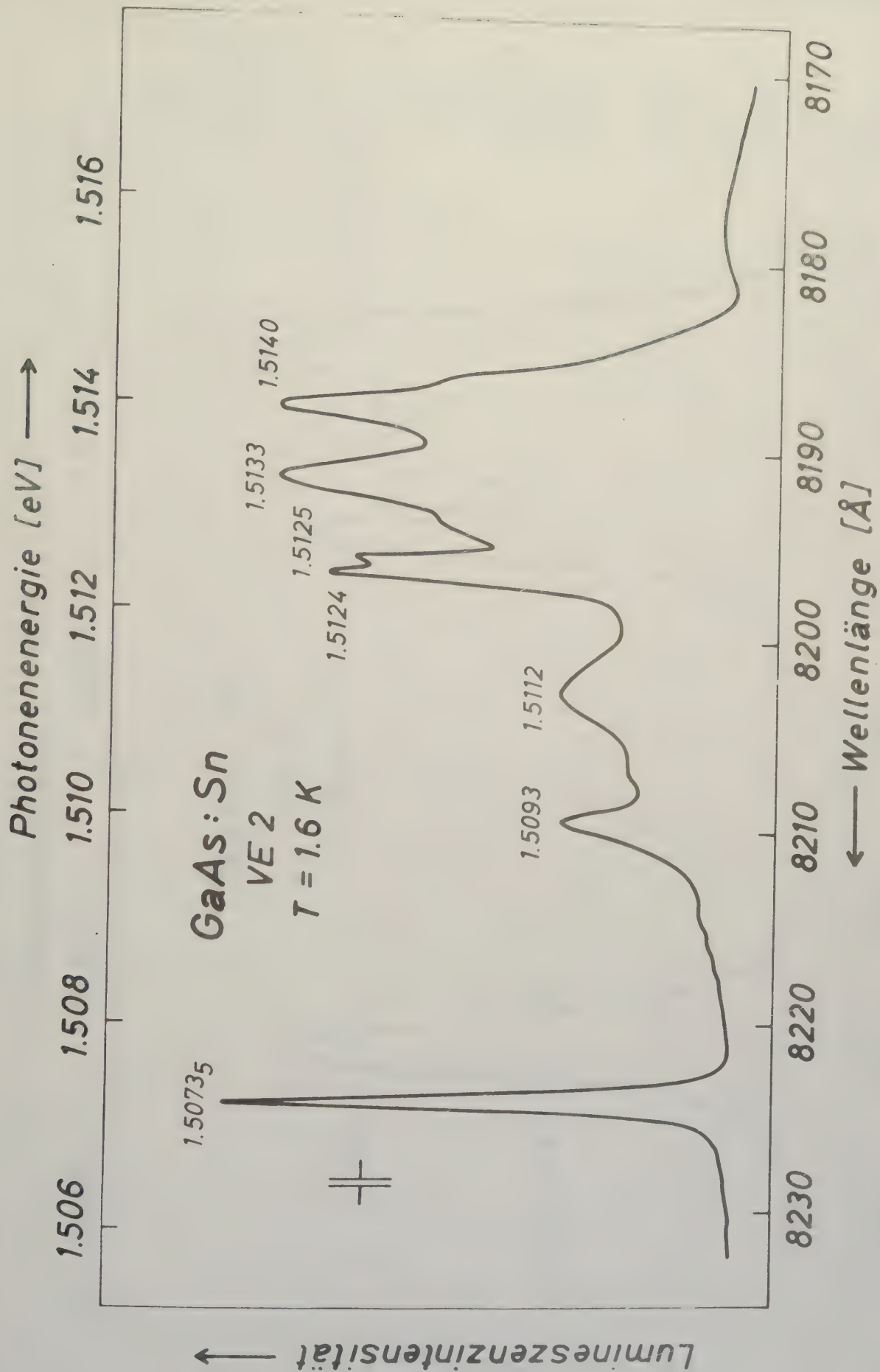


Abb. 8

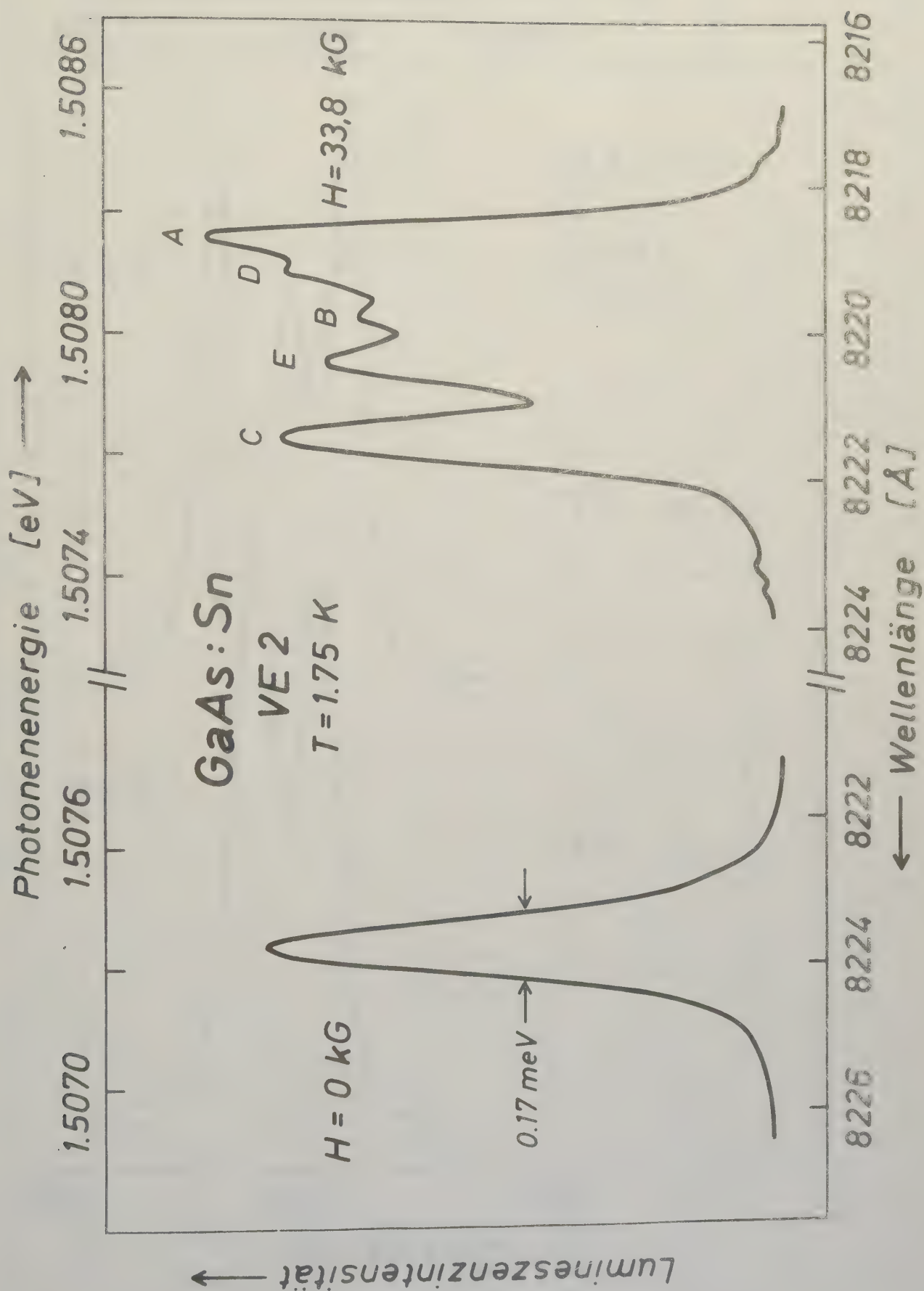


Abb. 9

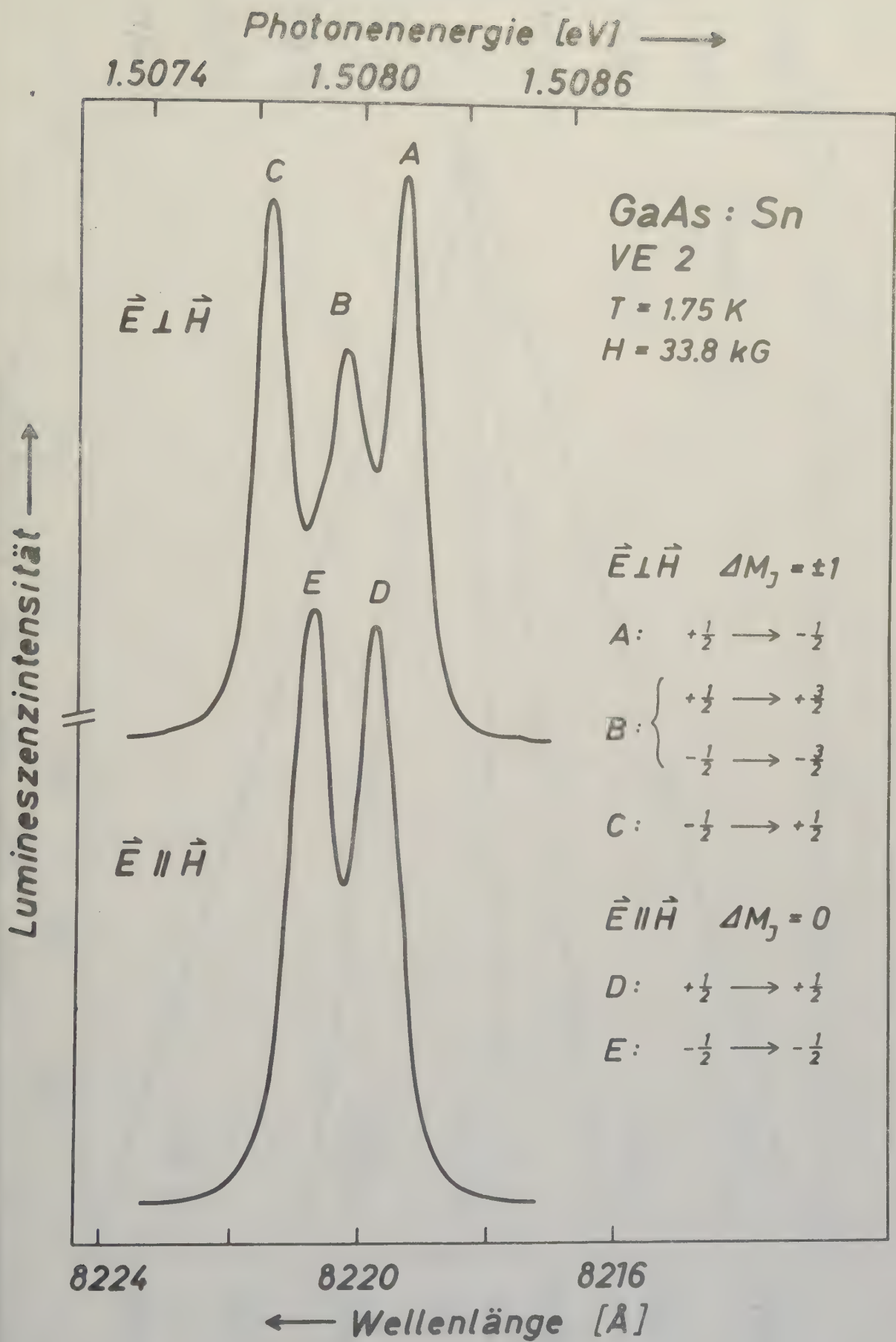


Abb. 10

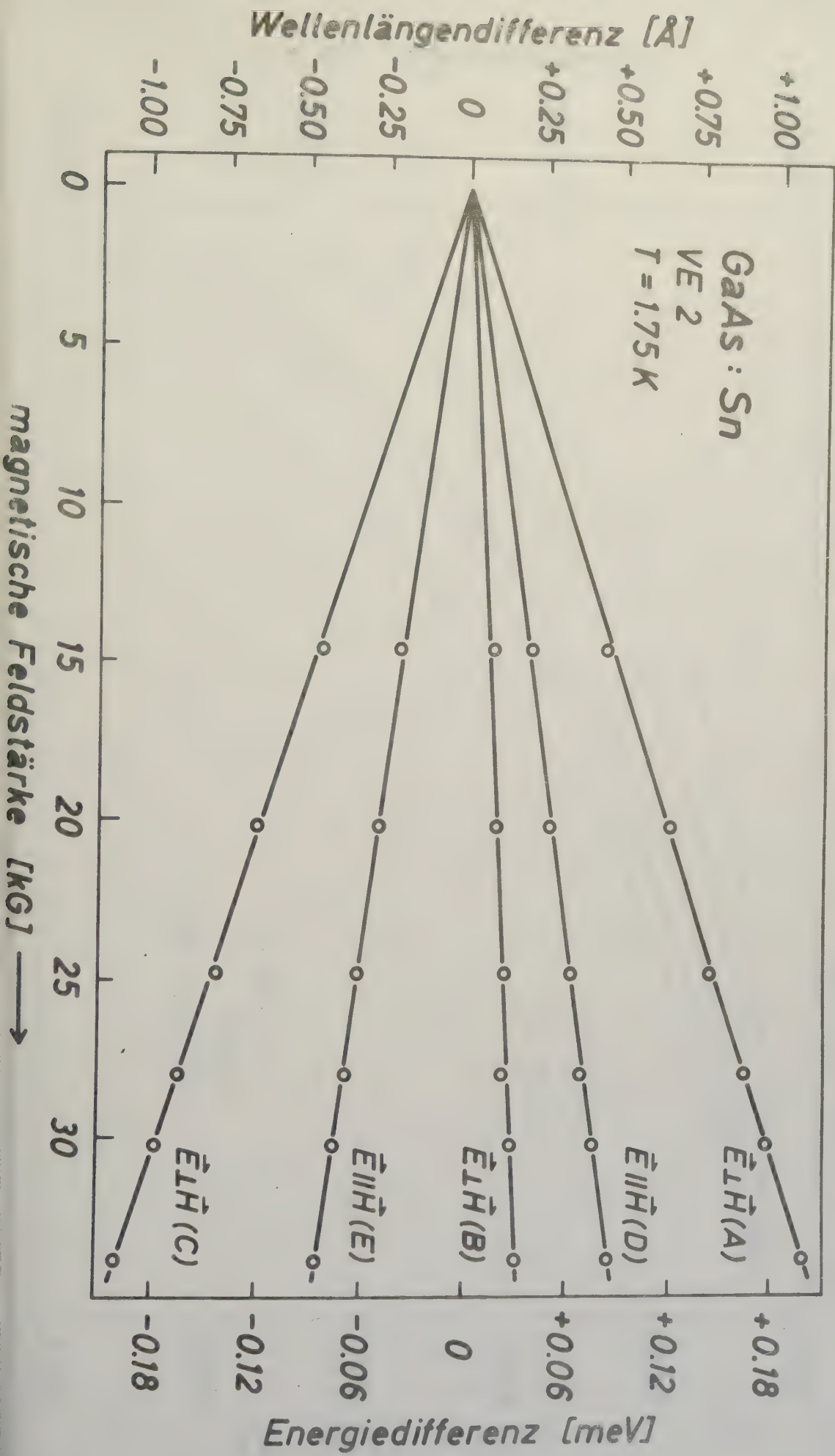


Abb. 11

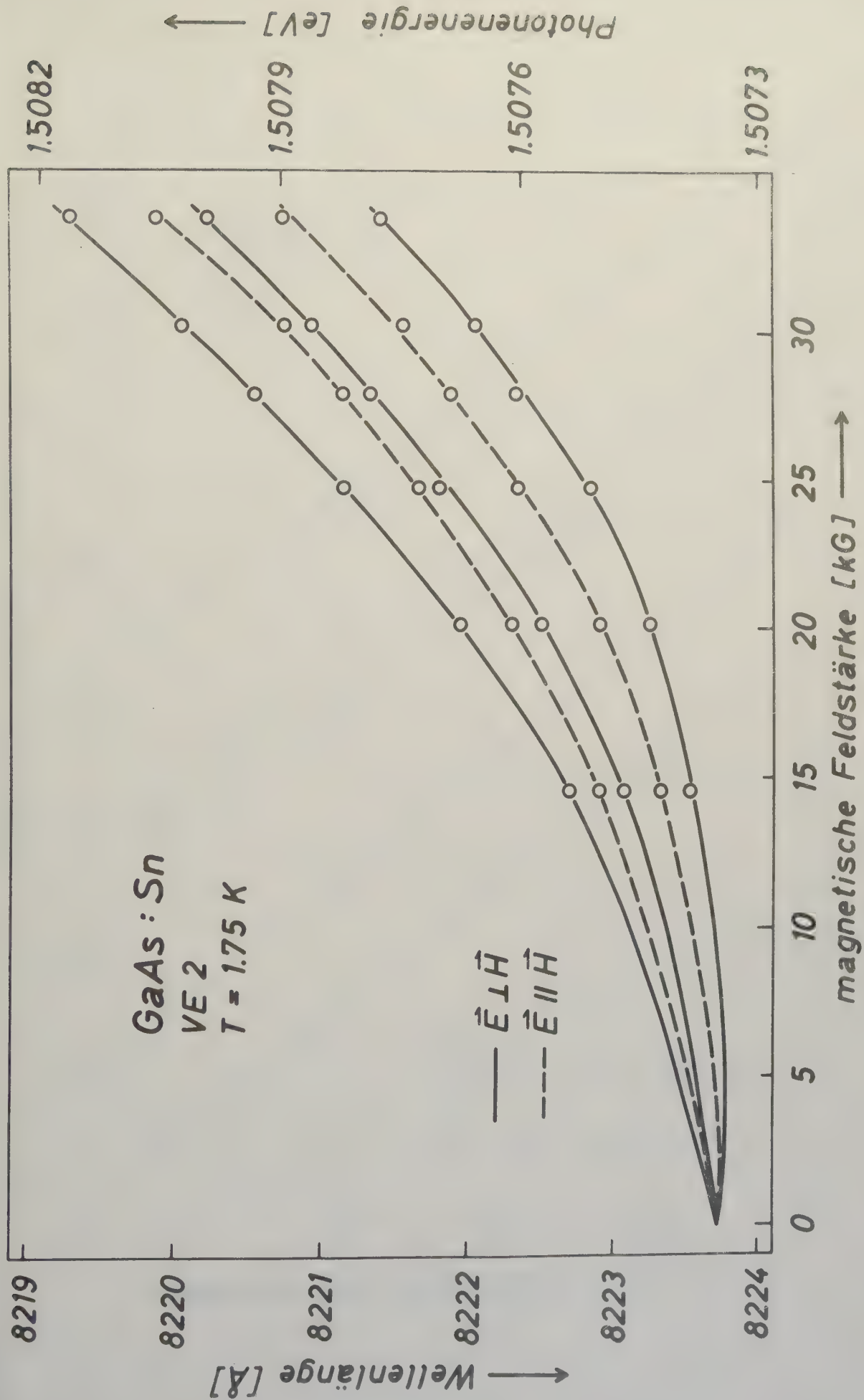


Abb. 12

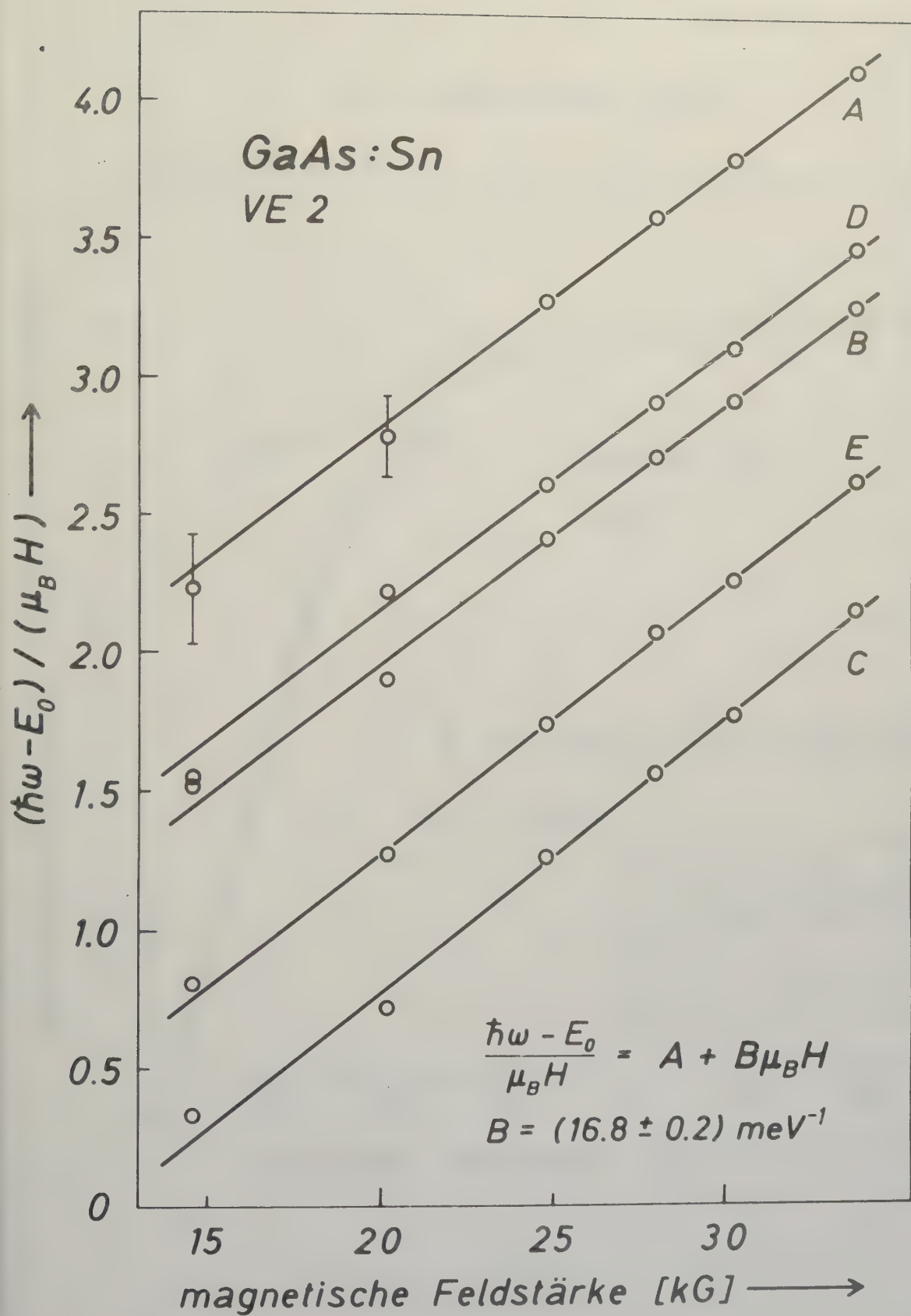


Abb. 13

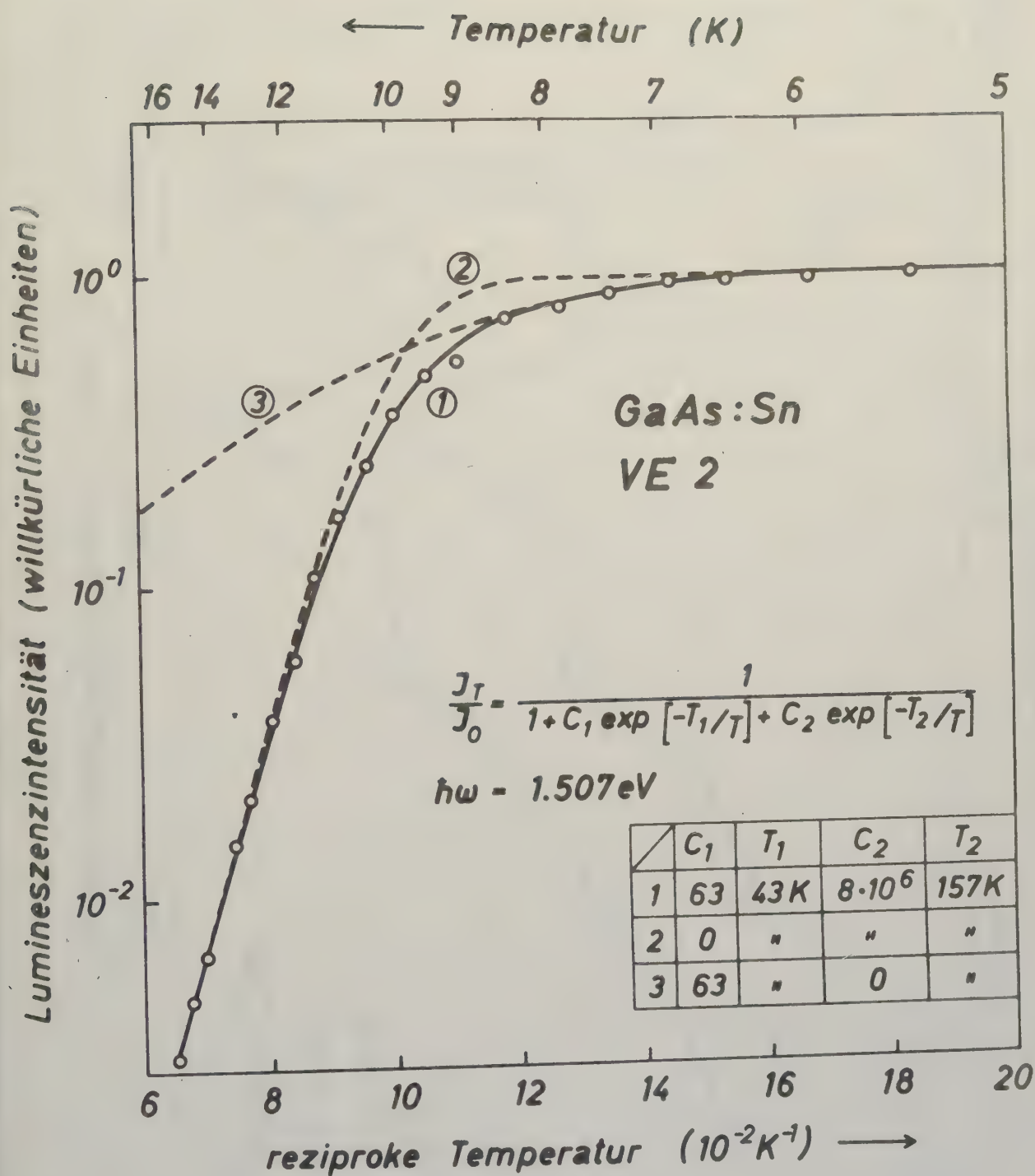


Abb. 14

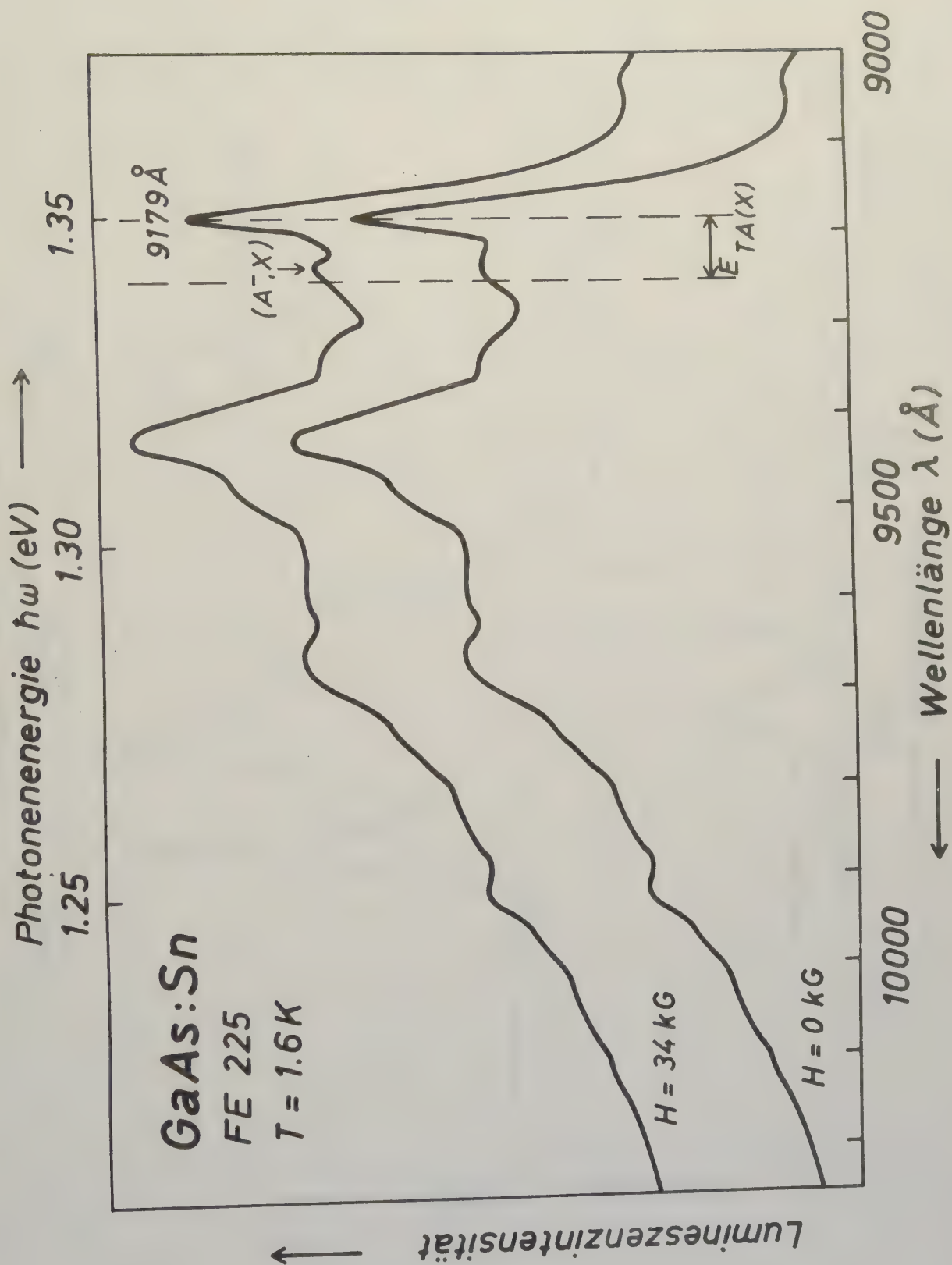


Abb. 15

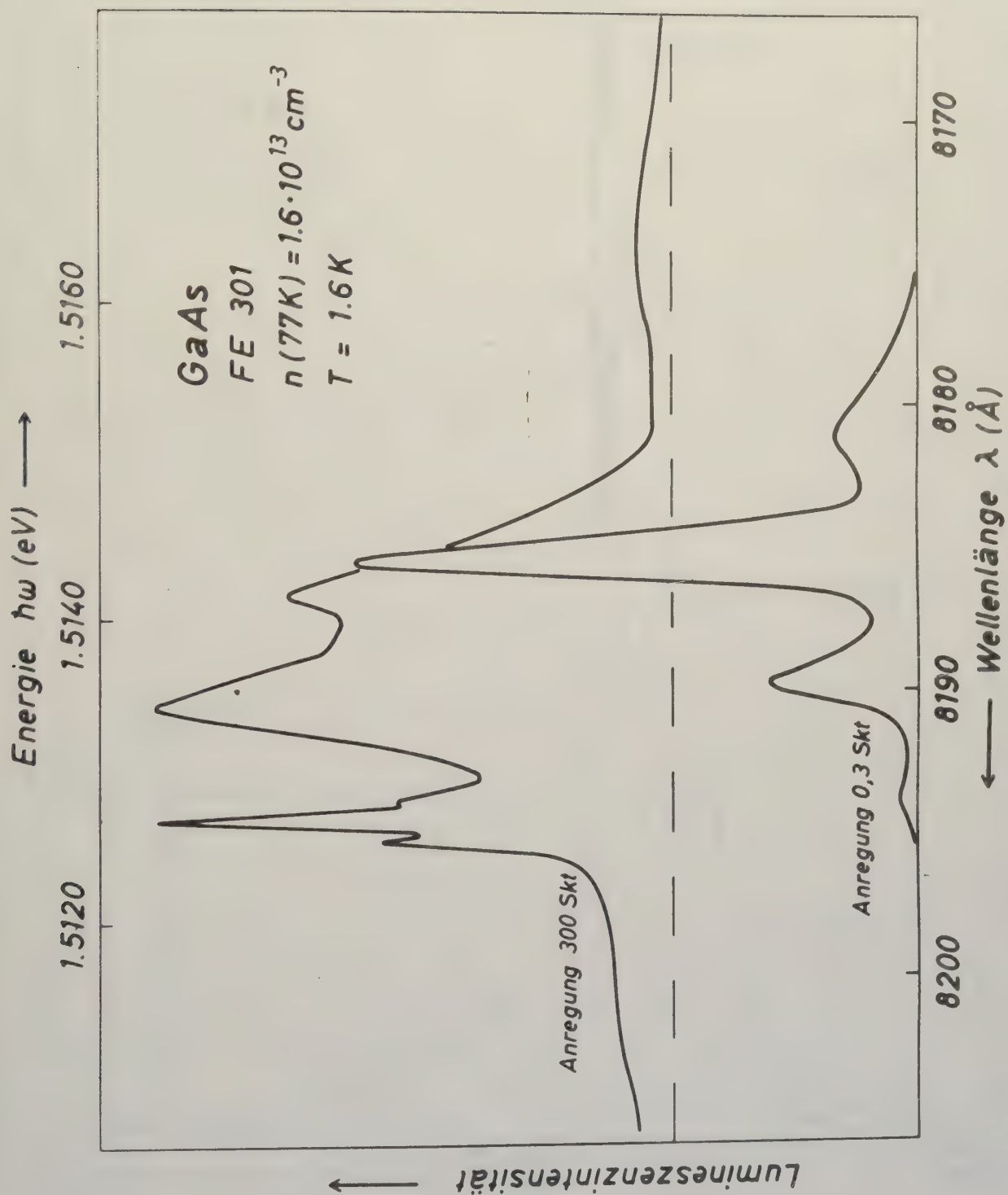


Abb. 16

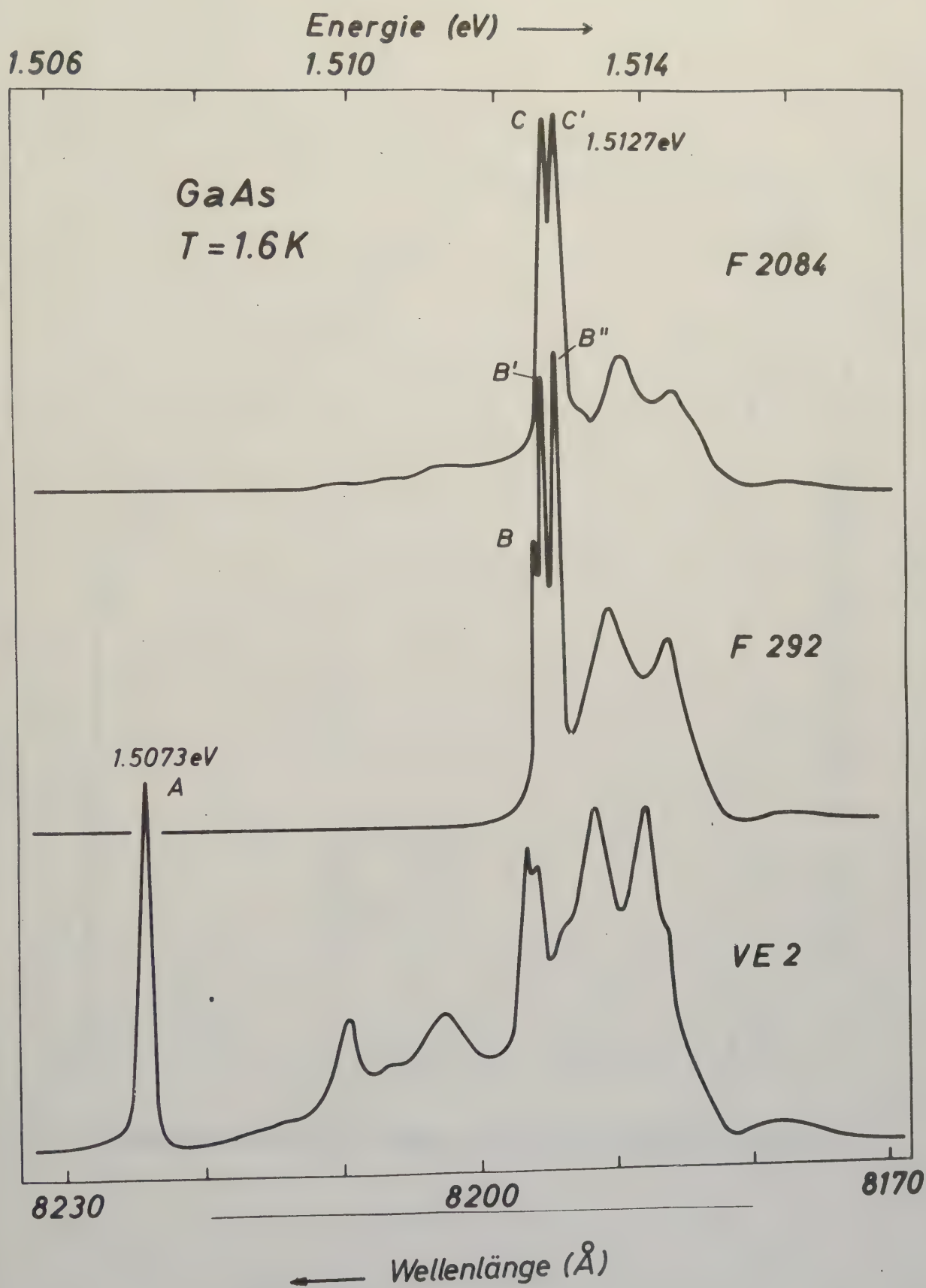


Abb. 17

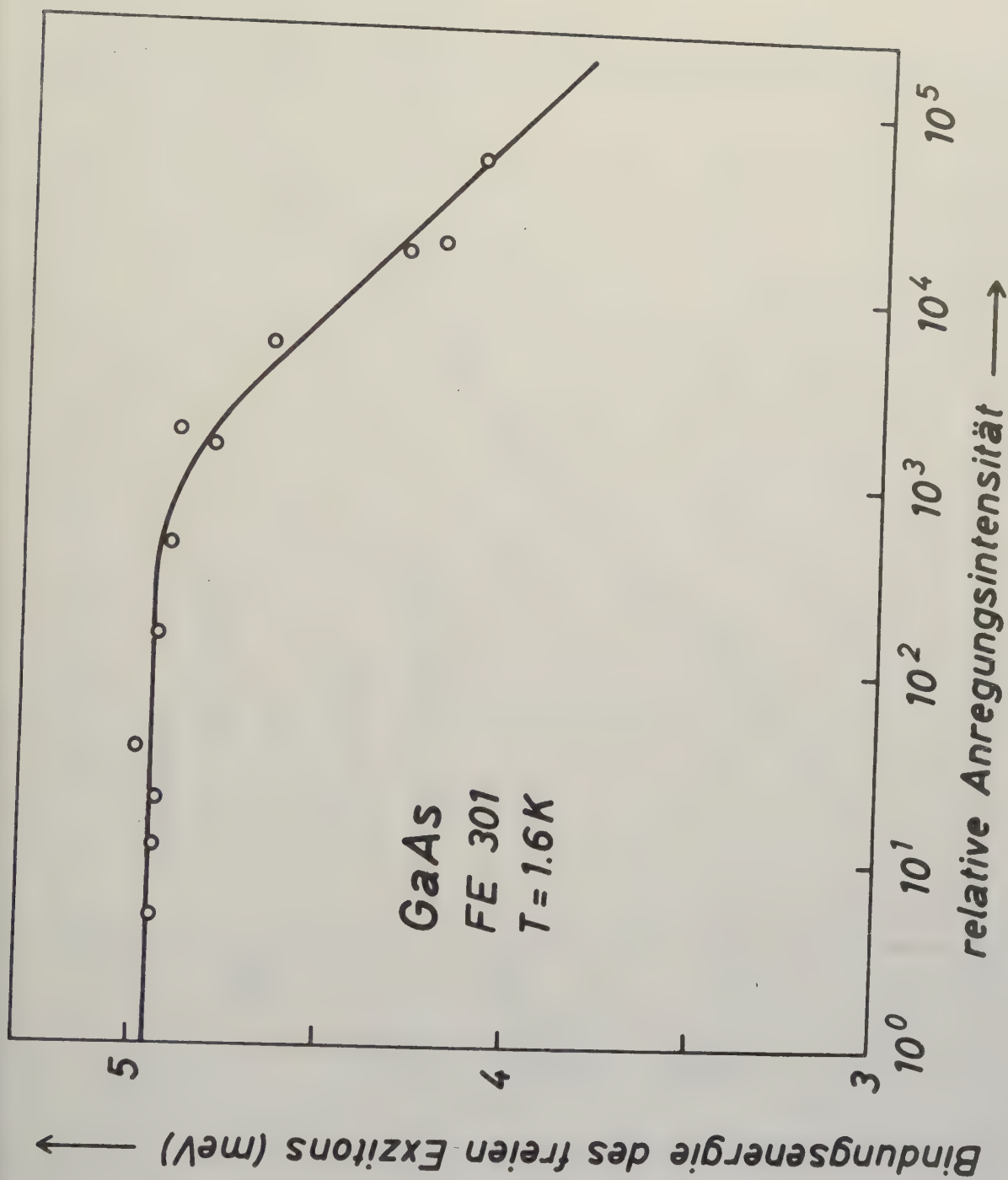


Abb. 18

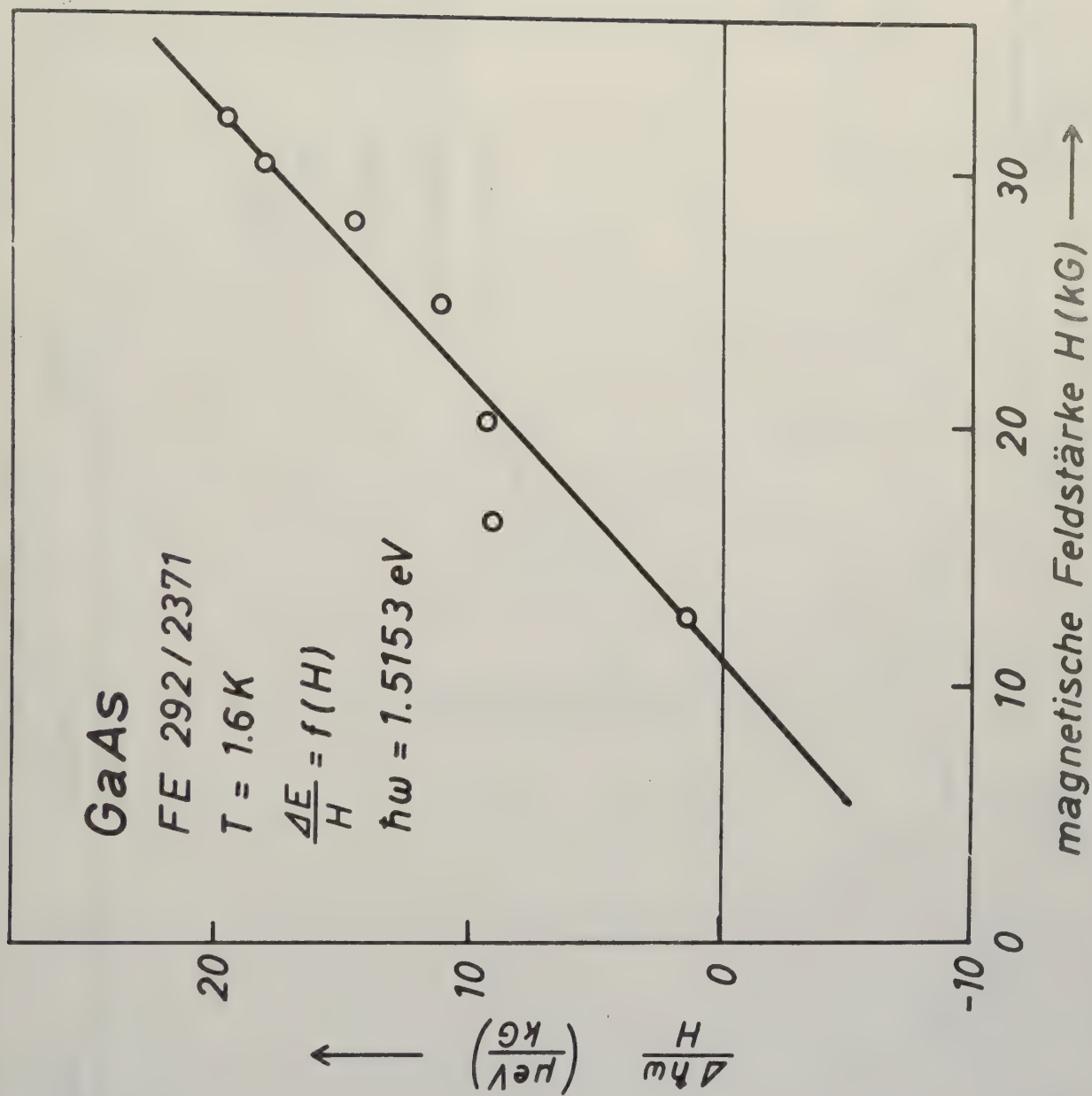


Abb. 19

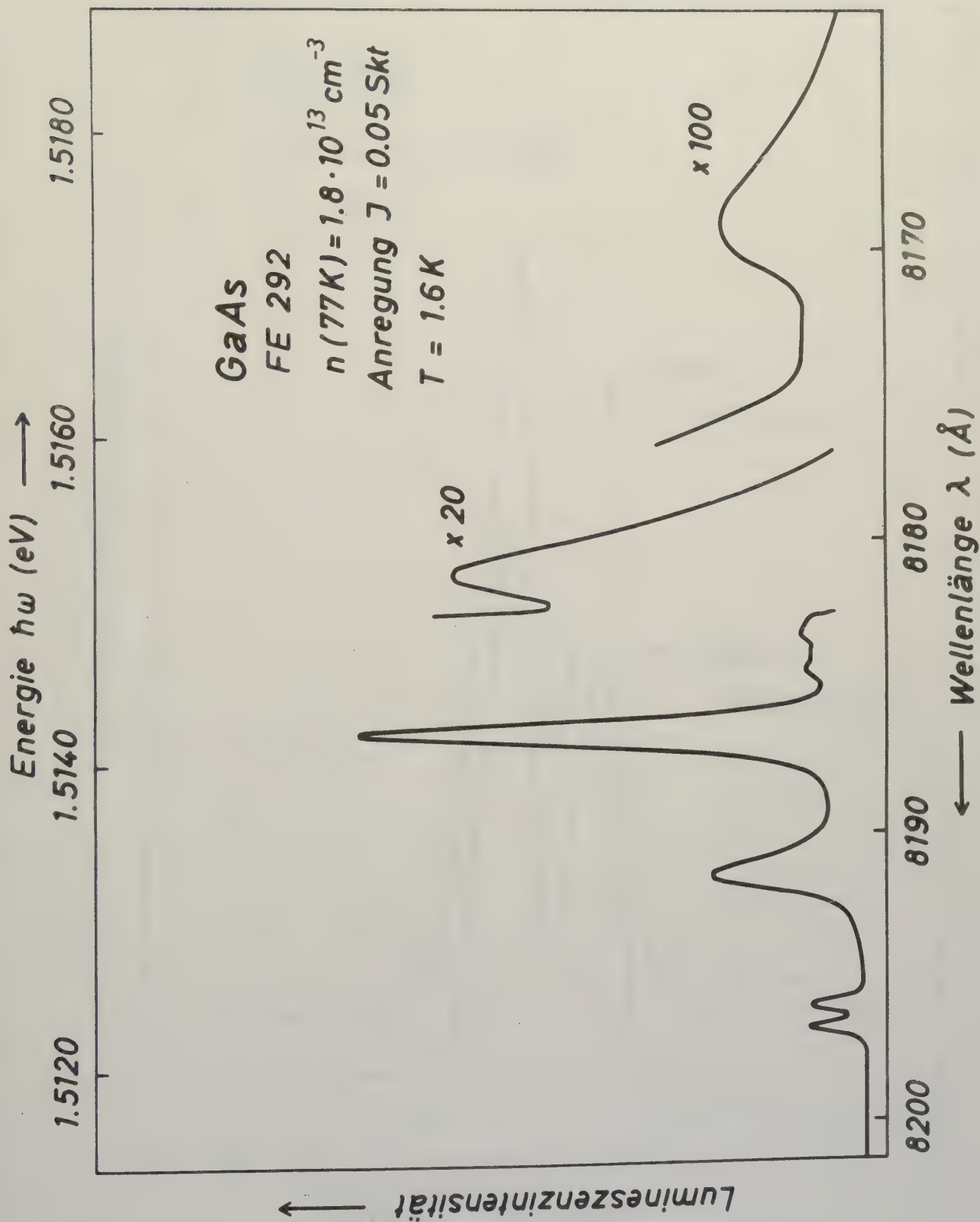


Abb. 20

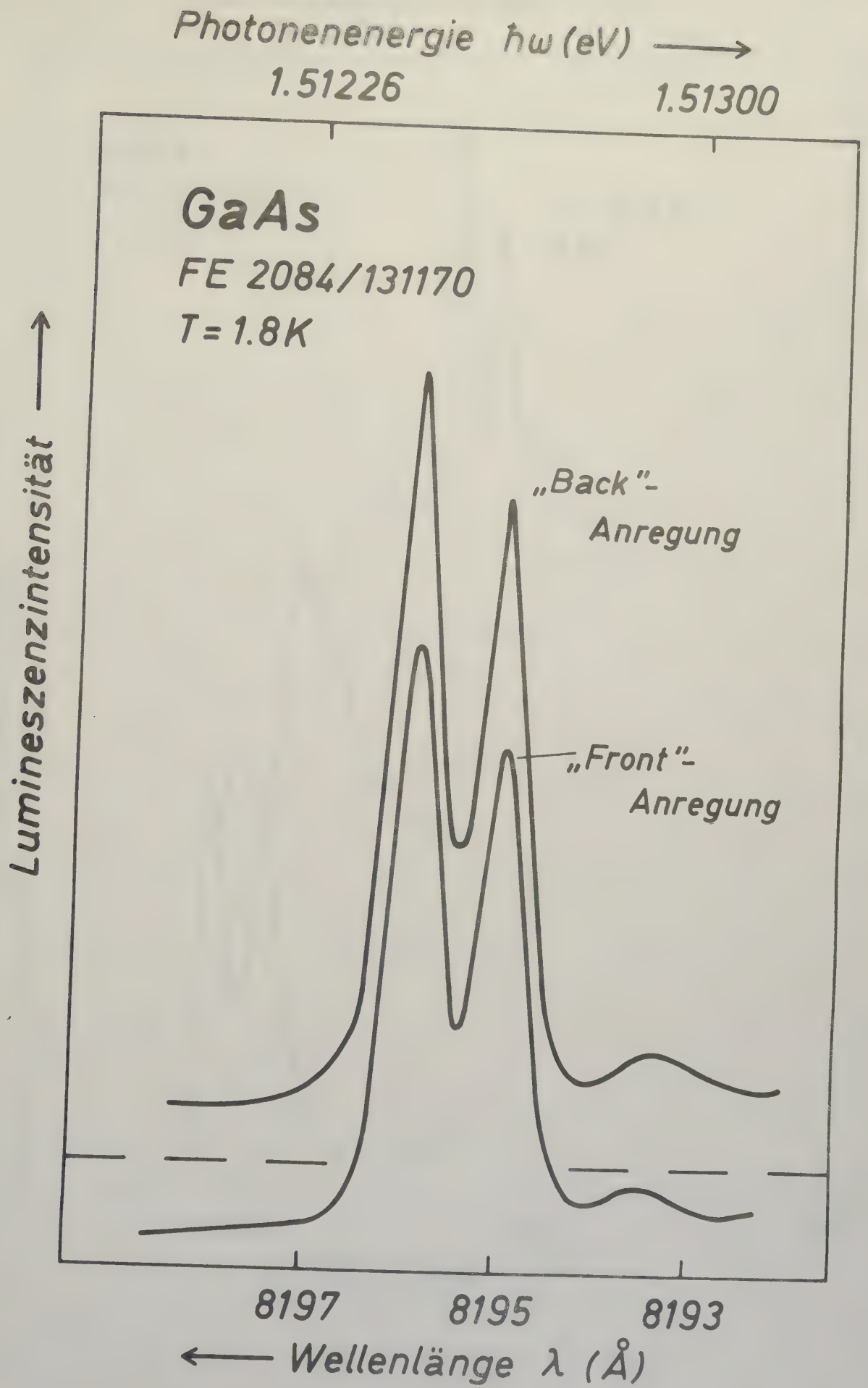


Abb. 21

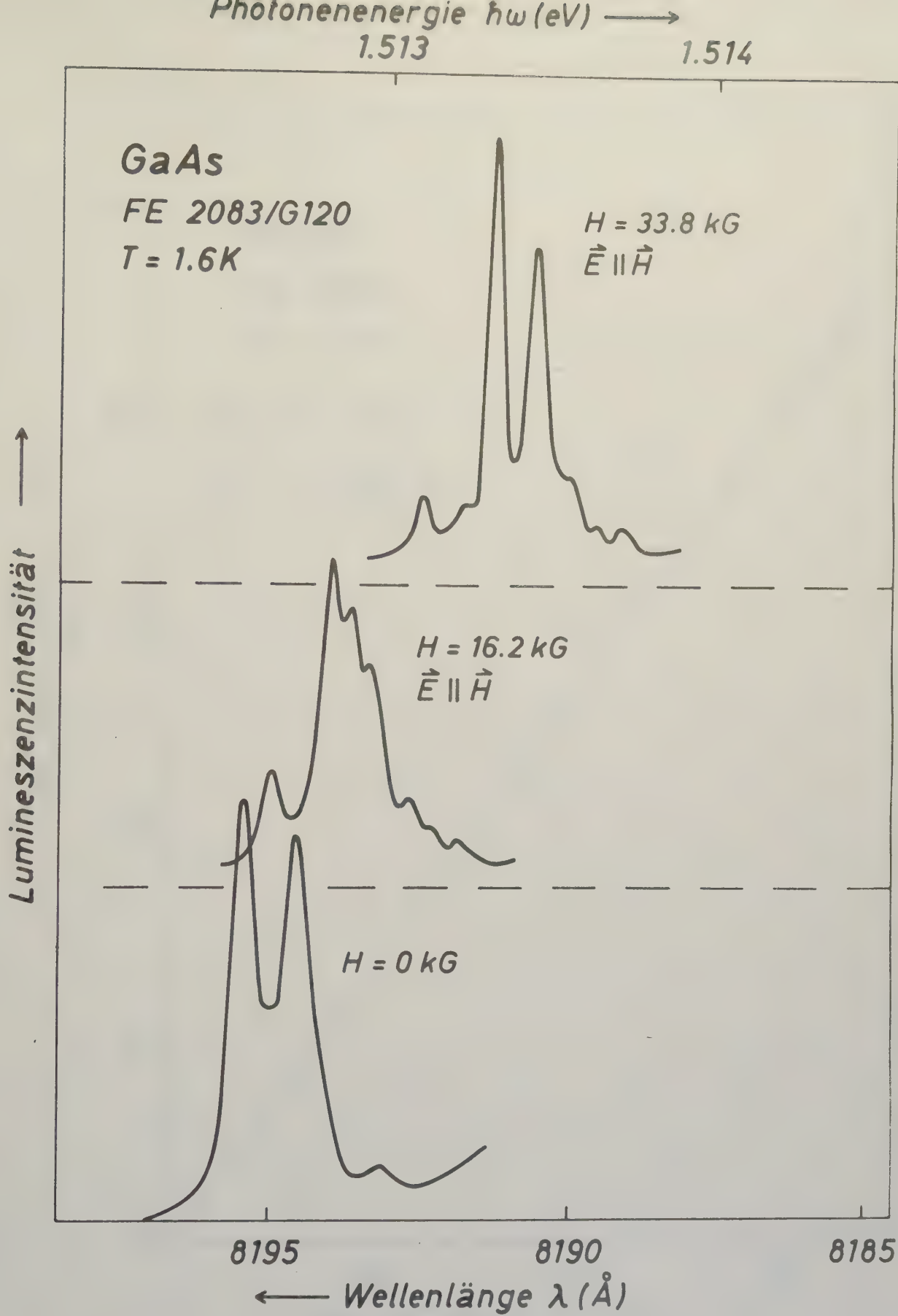


Abb. 22

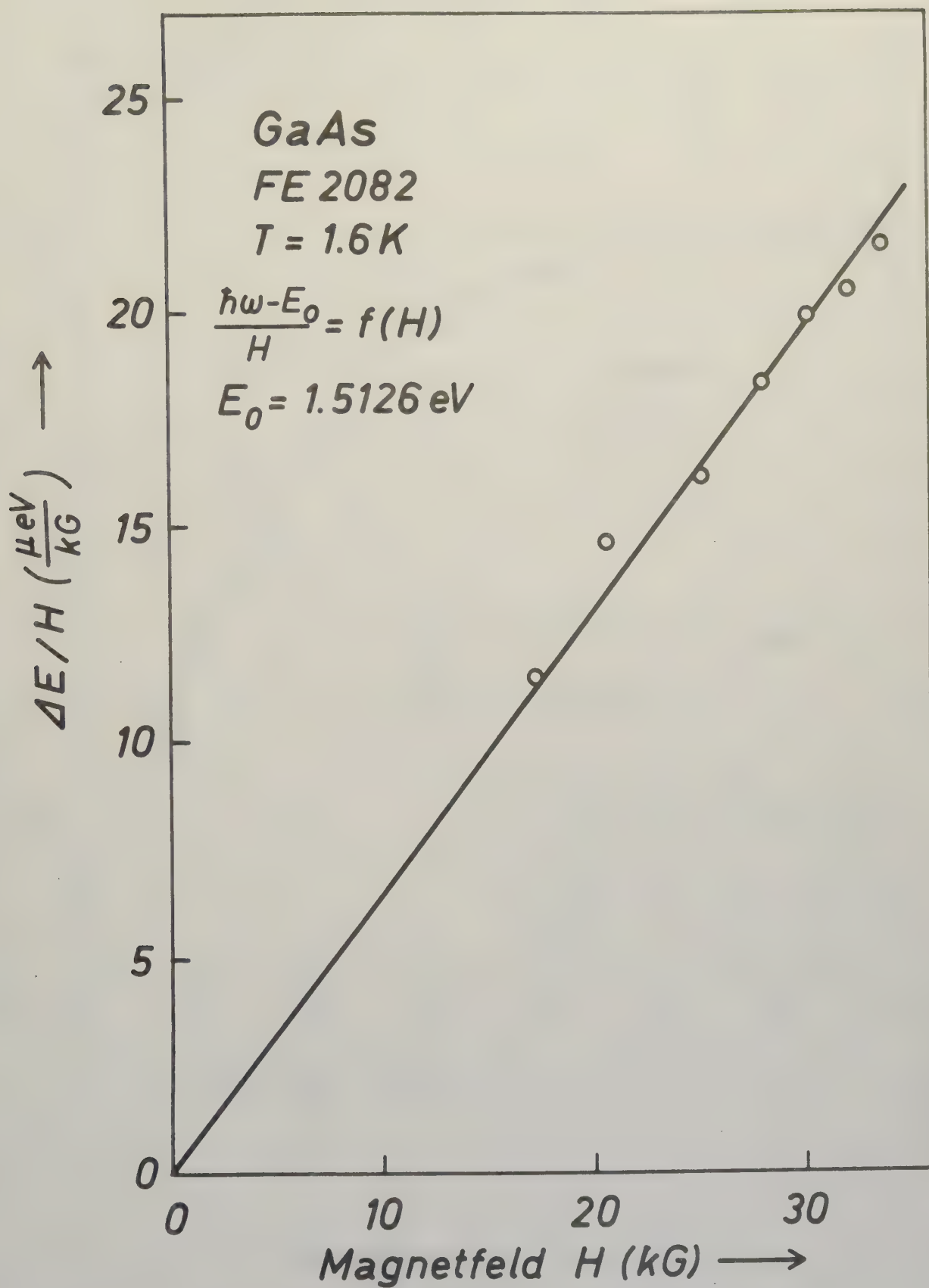


Abb. 23

Lumineszenzintensität (willkürliche Einheiten)

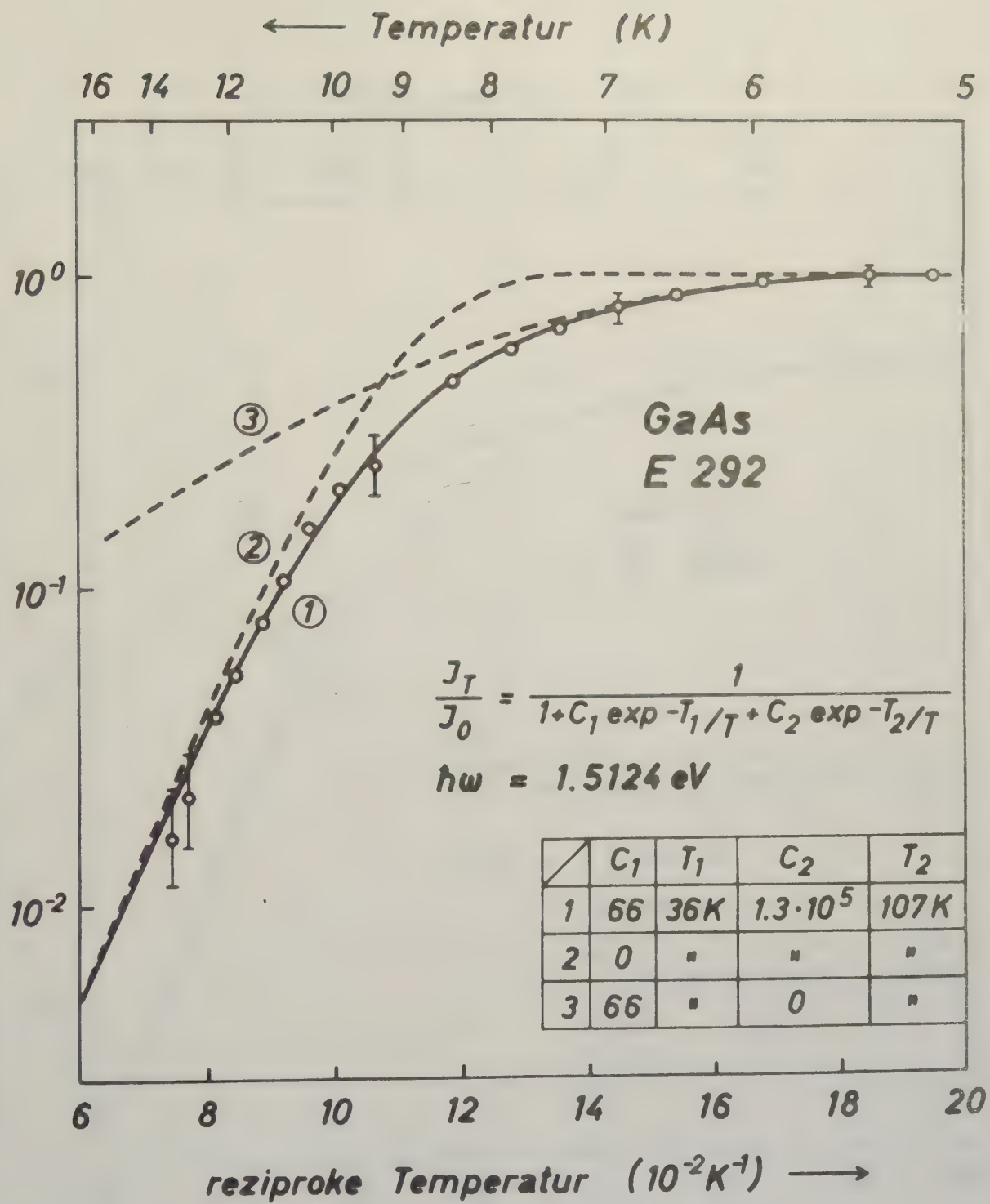


Abb. 24

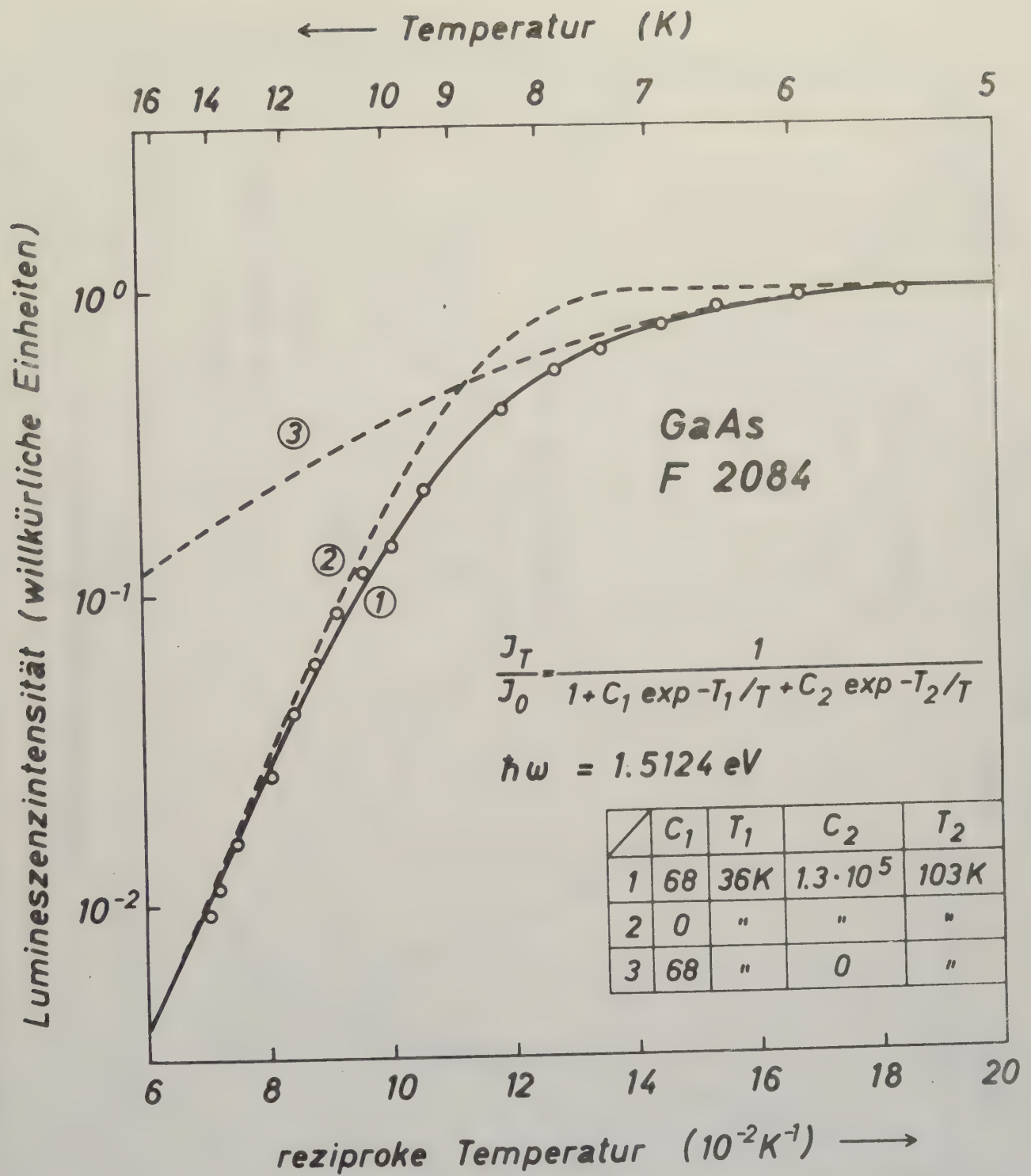


Abb. 25

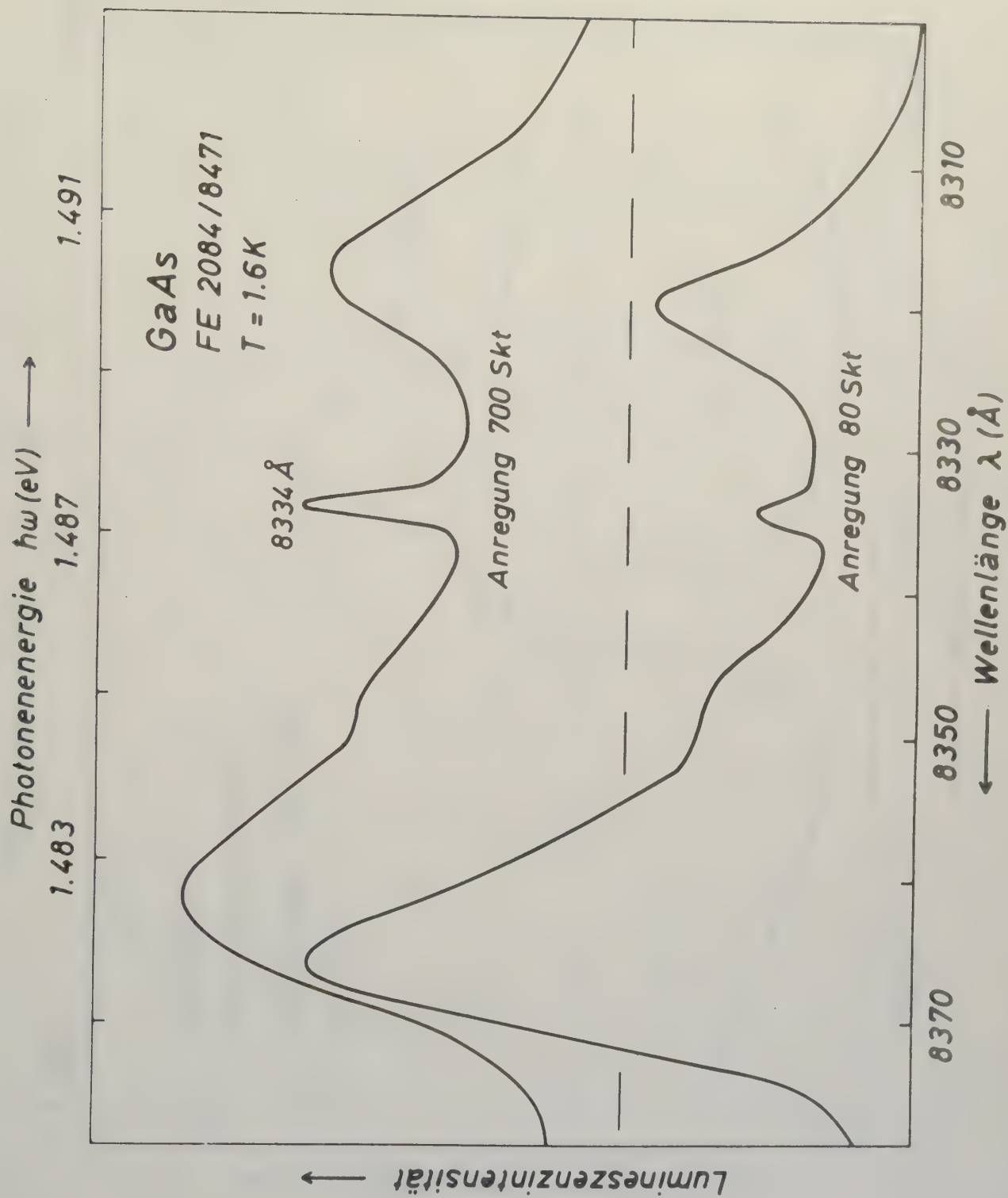


Abb. 26

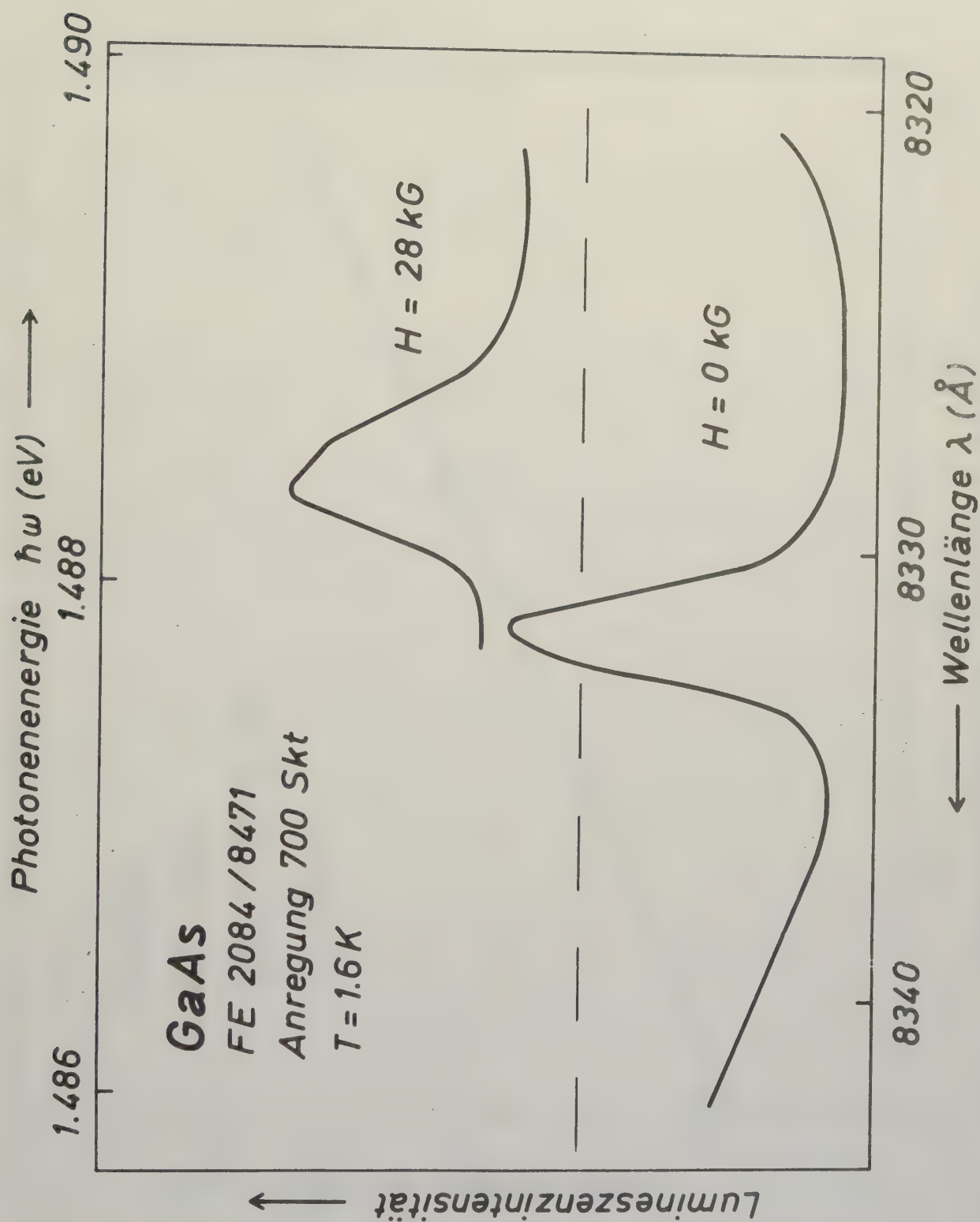


Abb. 27

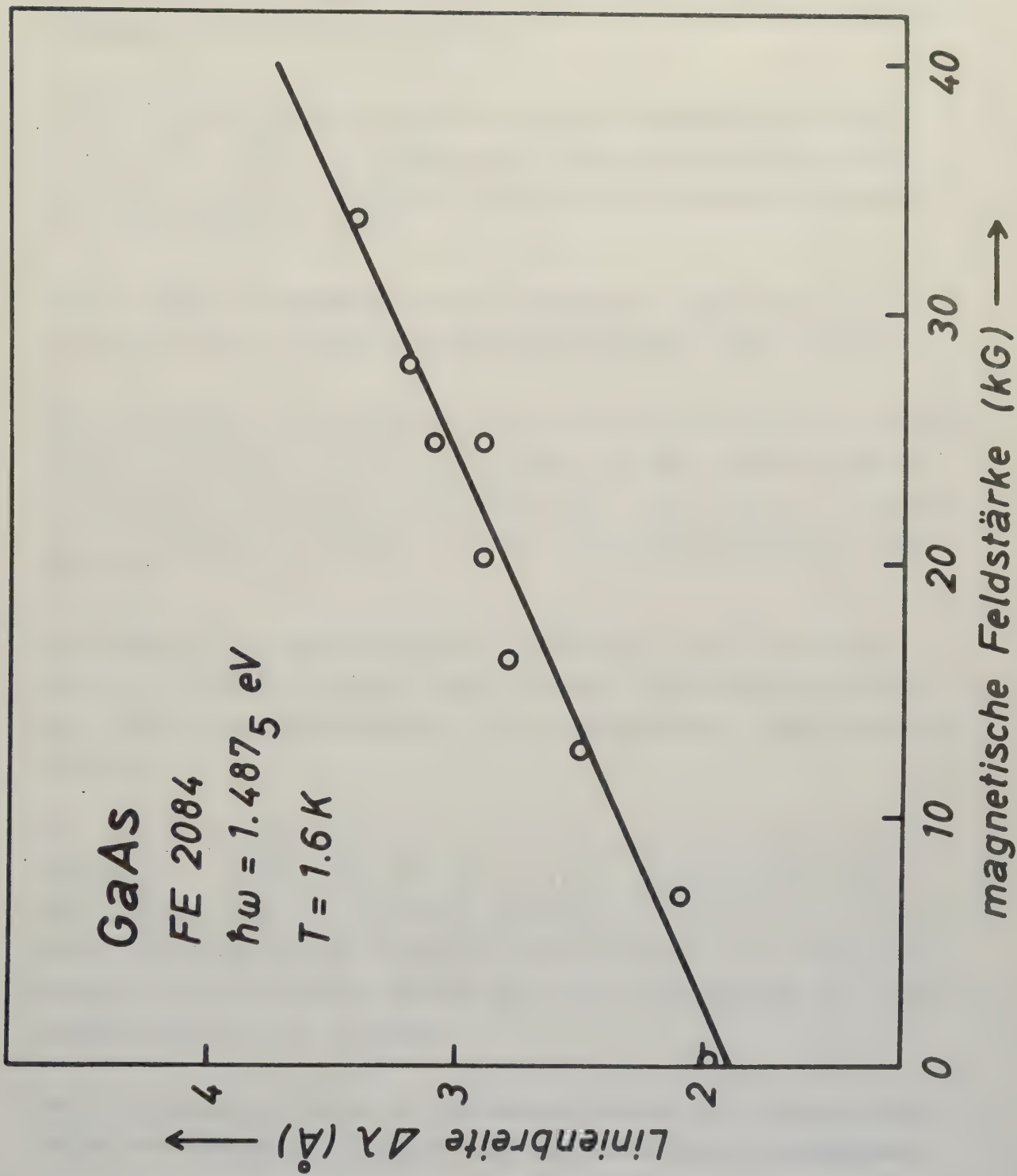


Abb. 28

Herrn Prof. Pilkuhn und Herrn Prof. Queisser danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit. Ihr Interesse und ihre Unterstützung hat sie sehr gefördert.

Besonders hervorheben möchte ich die Zusammenarbeit mit Herrn Dipl.-Phys. M. Sondergeld, dessen Unterstützung bei den Experimenten und dessen stete Diskussionsbereitschaft mir sehr wertvoll waren.

Viele wichtige Anregungen und kritische Bemerkungen verdanke ich Herrn Dr. W. Schairer, dem ich herzlich dafür danke.

Bei den Herren Dipl.-Phys. G. Güttler und Dipl.-Phys. H. Zetsche bedanke ich mich für die Hilfe bei der Aufstellung und Diskussion des Rechenprogrammes. Herr Dipl.-Phys. P. Hiesinger hat freundlicherweise einige Halleffektmessungen durchgeführt.

Schließlich sei den Herren Dr. M. Blätte, Dr. E. Mohler, Prof. D. Fröhlich, sowie allen anderen Institutsmitgliedern für ihre stete Bereitschaft zur Zusammenarbeit und Diskussion gedankt.

Den Herren Meides und Junk - stellvertretend für die ganze Werkstatt - möchte ich für die präzise Durchführung aller mechanischen Arbeiten danken. Herr Sprater löste die schwierigen glastechnischen Aufgaben hervorragend. Seine Unterstützung und die von Herrn Müller bei der Vorbereitung der Experimente waren sehr wertvoll.

Frau R. Vogel und Frau A. Diefenbach haben mir freundlicherweise umfangreiche Zeichen- und Schreifarbeiten abgenommen.

Die Messungen mit dem Verdampferkryostaten kamen durch die Vermittlung von Herrn Dr. W. v. d. Osten an der Technischen

Hochschule Darmstadt zustande. Ihm und allen Mitarbeitern der dortigen physikalischen Institute, welche mich dabei unterstützten, sei dafür gedankt.

Schließlich danke ich besonders Fräulein Dr. E. Grobe und Herrn Dr. H. Salow (FTZ, Darmstadt) und Herrn Dr. Stein (Varian, Palo Alto, USA) für die Überlassung der GaAs-Kristalle.

Die Arbeit wurde aus Mitteln des SFB 65 für Festkörper-Spektroskopie, Darmstadt-Frankfurt, unterstützt.

Lebenslauf

Am 10. Juli 1942 wurde ich in Schrozberg/Kreis Crailsheim geboren. Meine Eltern sind der Fernmeldeamtmann Herbert Bimberg und seine Ehefrau Elisabeth, geb. Häberle.

Von 1948 bis 1952 besuchte ich die Grundschule in Stuttgart. Anschließend trat ich dort in das Schickhardt-Gymnasium ein, an dem ich 1961 die Reifeprüfung ablegte.

Im Wintersemester 1961/62 begann ich das Studium der Physik an der Universität Tübingen, welches ich ab Sommersemester 1965 in Frankfurt/M. fortsetzte. Die Diplomarbeit führte ich am Physikalischen Institut bei Herrn Professor W. Martienssen aus. Sie befaßte sich mit der Absorption Tl-dotierter Alkalihalogenide unter axialem Druck. Im Januar 1968 legte ich die Diplomprüfung ab.

Die Dissertation wurde im April 1968 begonnen. Seit dem Jahre 1970 bin ich mit Bente Bentsen aus Kragerø/Norwegen verheiratet.

Unter meinen akademischen Lehrern waren in Tübingen die Professoren Krüger, Möllenstedt, Braunbek, Wielandt, Schäfer, Vogel, Ruedorff, E. Müller, M. Müller und Roquette.

In Frankfurt waren es die Professoren Bilz, Süßmann, Mrowka, Gebhardt, Martienssen, Queisser und Pilkuhn.

